



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SCHAYANA BONIN DOS SANTOS

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SIMULTÂNEA DE CHUMBO,  
CÁDMIO E ZINCO EM AMOSTRAS DE COSMÉTICOS UTILIZANDO  
O ELETRODO DE FILME DE BISMUTO**

*Florianópolis*

*Julho/2016*

*SCHAYANA BONIN DOS SANTOS*

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SIMULTÂNEA DE CHUMBO,  
CÁDMIO E ZINCO EM AMOSTRAS DE COSMÉTICOS UTILIZANDO  
O ELETRODO DE FILME DE BISMUTO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina, como  
requisito parcial da disciplina de Estágio  
Supervisionado II (QMC 5512)

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Luisa Jost

Coorientadora: Lara Martholly Di Martos

*Florianópolis*

*Julho/2016*

*SCHAYANA BONIN DOS SANTOS*

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SIMULTÂNEA DE CHUMBO,  
CÁDMIO E ZINCO EM AMOSTRAS DE COSMÉTICOS UTILIZANDO  
O ELETRODO DE FILME DE BISMUTO**

---

Prof. Dr. Alexandre Luís Parize

Coordenador de Estágios do Curso de Química Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Luisa Jost

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Tatiane Andrade Maranhão

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vera Lucia Azzolin Frescura Bascuñan

*Dedico...*

*Aos meus pais Ivan e Roseane*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família por todo o apoio, incentivo e ajuda em todos os momentos. Agradeço por tudo que fizeram por mim, pois sem eles não estaria onde estou hoje.

Ao meu namorado Jean pelo companheirismo, carinho, ajuda e apoio em todos os momentos. Agradeço também a sua família por todo o incentivo.

À professora Dr.<sup>a</sup> Cristiane Luisa Jost pela oportunidade de desenvolver este trabalho e pela orientação nesses últimos dois anos.

Aos meus colegas de laboratório Camila, Cristiano, Edson, Jamille, Fernanda, Giles, Rodolfo, Lara e Vinícius pela amizade, ajuda, ensinamentos e por todas as horas divertidas.

À minha colega de laboratório Lara por ajudar a desenvolver este trabalho, por sua atenção, ensinamentos e consideração em todos os momentos.

Ao Professor Dr. Almir Spinelli pela convivência.

À professora Dr.<sup>a</sup> Vera Lucia Bascuñan e a Dr.<sup>a</sup> Daiane Paula de Quadros pela abertura das amostras.

A todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina pelos ensinamentos repassados.

## RESUMO

Os primeiros relatos na história sobre a utilização de cosméticos surgiu no Egito antigo e com o passar dos séculos essa cultura se espalhou pelo mundo todo. O consumo de cosméticos aumentou muito no Brasil e cada vez mais as indústrias produzem e desenvolvem novos produtos e tecnologias para suprir a vaidade da população. Durante a fabricação desses produtos, pigmentos inorgânicos podem arrastar das suas matrizes impurezas como metais tóxicos, os quais podem ser bioacumulativos e capazes de causar danos ao organismo humano. De acordo com a Resolução - RDC Nº 44, de 9 de Agosto de 2012 da ANVISA, as impurezas máximas de metais permitidas para corantes orgânicos em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes são: 3 ppm de arsênio, 20 ppm de chumbo e 100 ppm de outros metais pesados. Atualmente, tanto no Brasil quanto no exterior, ainda não existe uma legislação específica quanto a resíduos de metais tóxicos. As técnicas voltamétricas podem ser utilizadas para a determinação de metais tóxicos em concentrações muito baixas presentes em diversas amostras, entre elas amostras de diversos cosméticos. Estas técnicas permitem realizar medidas em curto tempo, possui um baixo custo de instrumentação e manutenção, versatilidade, portabilidade, seletividade e alta sensibilidade. Por este motivo, o trabalho desenvolvido apresenta uma proposta de metodologia eletroanalítica para determinação simultânea dos cátions metálicos chumbo, cádmio e zinco em amostras de cosméticos empregando o eletrodo de filme de bismuto. O BiFE foi preparado pelo método *ex situ* através da aplicação de um potencial de deposição de -0,8 V por 60 s, em um substrato de carbono vítreo imerso em uma solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5), contendo 75 mg L<sup>-1</sup> de Bi(III). Empregou-se a voltametria de redissolução anódica para a determinação dos íons metálicos. Na etapa de pré-concentração dos analitos se aplicou um potencial de deposição de -1,3 V por 90 s e na etapa de limpeza do eletrodo de trabalho aplicou-se um potencial de -0,4 V por 60 s. Para a etapa de redissolução dos analitos a técnica utilizada foi a voltametria de onda quadrada, seus parâmetros foram otimizados: amplitude (40 mV), frequência (60 Hz) e incremento (6 mV). Observou-se também os picos de oxidação dos metais em -1,10 V para Zn(II), em -0,78 V para Cd(II) e -0,55 V para Pb(II). As curvas de calibração apresentaram resposta linear na faixa de 5,0 a 50,0 µg L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 10,0 a 40,0 µg L<sup>-1</sup> para o Cd(II) e de 10,0 a 60,0 µg L<sup>-1</sup> para o Pb(II), utilizando um tempo de 40 s de deposição. O limite de detecção encontrado foi de 3,33 µg L<sup>-1</sup> e 2,26 µg L<sup>-1</sup> para o Zn(II), 2,92 µg L<sup>-1</sup> e 1,43 µg L<sup>-1</sup> para o Cd(II) e 2,60 µg L<sup>-1</sup> e 1,02 µg L<sup>-1</sup> para o Pb(II) utilizando tempo de deposição de 40 e 90 s respectivamente. Ensaios de recuperação em água foram feitos e os resultados obtidos para os íons zinco, cádmio e chumbo estão dentro do intervalo aceitável (95,8 a 118,5%), indicando que metodologia proposta apresenta confiabilidade. Não foi possível estudar a exatidão da metodologia com o uso de materiais de referência e métodos comparativos para a sua validação em tempo hábil, sendo estas atividades propostas como etapas a serem realizadas. Amostras de cosméticos foram testadas e verificou-se a presença de zinco, cádmio e chumbo.

Palavras-chave: Cosméticos, BiFE, técnicas voltamétricas, determinação simultânea, zinco, cádmio, chumbo.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros otimizados para a preparação em <i>ex situ</i> BiFE.....	35
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros otimizados para a etapa de pré-concentração dos íons zinco, cádmio e chumbo. ....	45
<b>Tabela 3:</b> Otimização dos parâmetros da técnica de onda quadrada. ....	48
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração para a determinação de zinco, cádmio e chumbo.....	51
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração empregando $t_d = 90$ s.....	52
<b>Tabela 6:</b> Resultados obtidos para os ensaios de recuperação de Zn(II), Cd(II) e Pb(II).....	53

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Desenho representativo de uma célula eletroquímica utilizada na voltametria.....	16
<b>Figura 2:</b> Aplicação do potencial nas técnicas de pulso: <b>(A)</b> voltametria de pulso diferencial e <b>(B)</b> voltametria de onda quadrada. ....	18
<b>Figura 3:</b> <b>(A)</b> Aplicação do potencial na voltametria cíclica e <b>(B)</b> perfil do voltamograma cíclico. ....	20
<b>Figura 4:</b> Voltamograma cíclico para uma solução contendo Bi(III) 200 mg L <sup>-1</sup> em tampão acetato 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 4,5 sobre GCE. Parâmetros: E <sub>d</sub> = -1,0 V, t <sub>d</sub> = 60 s e v = 100 mV s <sup>-1</sup> ..	30
<b>Figura 5:</b> Variação da concentração de Bi(III). <b>(A)</b> Influência da concentração de Bi(III) na formação do BiFE (t <sub>d</sub> = 60 s e E <sub>d</sub> = -1,0V). <b>(B)</b> Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 30 µg L <sup>-1</sup> em tampão acetato 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH 4,5. Parâmetros ASV: t <sub>d</sub> = 60 s, E <sub>d</sub> = -1,3 V. Parâmetros SWV: ΔE <sub>p</sub> = 0,05 V, ΔE <sub>s</sub> = 0,004 V e f = 100 Hz. Concentração de Bi(III) em mg L <sup>-1</sup> : (a) branco, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100 e (f) 125. ....	32
<b>Figura 6:</b> Variação do potencial do BiFE. <b>(A)</b> Influência do potencial de deposição do bismuto na formação do BiFE (t <sub>d</sub> = 60 s e Bi(III) = 75 mg L <sup>-1</sup> ). <b>(B)</b> Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 10 µg L <sup>-1</sup> em tampão acetato pH 4,5. Parâmetros ASV: t <sub>d</sub> = 60 s e E <sub>d</sub> = -1,3 V. Parâmetros SWV: ΔE <sub>p</sub> = 0,05 V, ΔE <sub>s</sub> = 0,004 V e f = 100 Hz. Potencial de deposição em (V): (a) branco, (b) -0,6; (c) -0,7; (d) -0,8; (e) -0,9; (f) -1,0; (g) -1,1 e (g) -1,2. ....	33
<b>Figura 7:</b> Variação do tempo de deposição do BiFE. <b>(A)</b> Influência do tempo de deposição do bismuto na formação do BiFE (E <sub>d</sub> = -0,8 V e Bi(III) = 75 mg L <sup>-1</sup> ). <b>(B)</b> Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 10 µg L <sup>-1</sup> em tampão acetato pH 4,5. Parâmetros ASV: t <sub>d</sub> = 60 s e E <sub>d</sub> = -1,3 V. Parâmetros SWV: ΔE <sub>p</sub> = 0,05 V, ΔE <sub>s</sub> = 0,004 V e f = 100 Hz. Tempo de deposição em (s): (a) branco, (b) 30, (c) 40, (d) 50, (e) 60, (f) 70, (g) 80, (h) 90, (i) 100. ....	34
<b>Figura 8:</b> Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25 µg L <sup>-1</sup> em tampão acetato pH 4,5 para a comparação da resposta para os íons metálicos em GCE e BiFE. Parâmetros ASV: t <sub>d</sub> = 60 s e E <sub>d</sub> = -1,3 V. Parâmetros SWV: ΔE <sub>p</sub> = 0,05 V, ΔE <sub>s</sub> = 0,004 V e f = 100 Hz. Comparação: (a) branco, (b) GCE e (c) BiFE. ....	36
<b>Figura 9:</b> Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 10 µg L <sup>-1</sup> em tampão Britton-Robbinson 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Parâmetros ASV: t <sub>d</sub> = 60 s e E <sub>d</sub> = -1,3 V. Parâmetros SWV: ΔE <sub>p</sub> = 0,05 V, ΔE <sub>s</sub> = 0,004 V e f = 100 Hz. Estudo de pH: (a) 2,0; (b) 3,0; (c) 4,0; (d) 5,0; (e) 6,0 e (f) 7,0. ....	38



<b>Figura 10:</b> Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ . Parâmetros ASV: $t_d = 60$ s e $E_d = -1,3$ V. Parâmetros SWV: $\Delta E_p = 0,05$ V, $\Delta E_s = 0,004$ V e $f = 100$ Hz. Tampão: (a) Mcllvaine em pH 4,5; (b) Britton-Robbinson 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ em pH 3,0; (c) acetato 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ em pH 4,5. ....	39
<b>Figura 11:</b> Escolha da técnica de redissolução anódica para íons metálicos. Voltamogramas das técnicas de pulso diferencial e de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão acetato 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ pH 4,5. Parâmetros ASV: $t_d = 60$ s e $E_d = -1,3$ V. Parâmetros SWV: $\Delta E_p = 0,025$ V, $\Delta E_s = 0,004$ V e $f = 25$ Hz. Parâmetros DPV: $v = 100$ mV $\text{s}^{-1}$ , $\Delta E_p = 0,05$ V e $\Delta E_s = 0,001$ V. Técnicas: (a) branco pulso diferencial, (b) pulso diferencial, (c) branco onda quadrada e (d) onda quadrada.....	40
<b>Figura 12:</b> Variação do potencial de deposição. <b>(A)</b> Influência do potencial de deposição na intensidade de corrente dos íons zinco, cádmio e chumbo. <b>(B)</b> Voltamogramas de onda quadrada em diferentes $E_d$ para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão acetato 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ pH 4,5. Parâmetros ASV: $t_d = 40$ s. Parâmetros SWV: $\Delta E_p = 0,05$ V, $\Delta E_s = 0,004$ V e $f = 100$ Hz. Potencial de deposição (V): (a) branco, (b) -1,0; (c) -1,1; (d) -1,2; (e) -1,3; (f) -1,4; (g) -1,5. ....	41
<b>Figura 13:</b> Variação do tempo de deposição. <b>(A)</b> Influência do tempo de deposição na intensidade de corrente dos íons zinco, cádmio e chumbo. <b>(B)</b> Voltamogramas de onda quadrada em diferentes $t_d$ para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão acetato 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ pH 4,5. Parâmetros ASV: $E_d = -1,3$ V. Parâmetros SWV: $\Delta E_p = 0,05$ V, $\Delta E_s = 0,004$ V e $f = 100$ Hz. Tempo de deposição (s): (a) branco, (b) 10; (c) 20; (d) 30; (e) 40; (f) 50; (g) 60; (h) 70; (i) 80; (j) 90; (k) 100.....	42
<b>Figura 14:</b> Potencial de limpeza para os íons metálicos. Voltamograma de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão acetato 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ pH 4,5. Parâmetros ASV: $E_d = -1,3$ V e $t_d = 90$ s. Parâmetros SWV: $\Delta E_p = 0,05$ V, $\Delta E_s = 0,004$ V e $f = 100$ Hz. ....	43
<b>Figura 15:</b> Tempo de limpeza para os íons metálicos. Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão acetato 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ pH 4,5. Parâmetros ASV: $E_d = -1,3$ V e $t_d = 90$ s. Parâmetros SWV: $\Delta E_p = 0,05$ V, $\Delta E_s = 0,004$ V e $f = 100$ Hz. Etapa de limpeza: $t_c = 60$ s e $E_c = -0,4$ V. ....	44
<b>Figura 16:</b> <b>(A)</b> Influência da frequência na corrente dos picos de redissolução para zinco, cádmio e chumbo. <b>(B)</b> Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II) Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão acetato 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ pH 4,5. Parâmetros ASV: $E_d = -1,3$ V e $t_d = 90$ s. Parâmetros SWV: $\Delta E_p = 0,05$ V, $\Delta E_s = 0,004$ V. Frequência (Hz): (a) branco, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50, (g) 60, (h) 70, (i) 80 (j) 90, (k) 100. ....	46

**Figura 17:** (A) Influência da amplitude de pulso na corrente dos picos de redissolução para zinco, cádmio e chumbo. (B) Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 90 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Amplitude (mV): (a) branco, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50, (g) 60, (h) 70, (i) 80 (j) 90, (k) 100. .... 47

**Figura 18:** (A) Influência do incremento de potencial na corrente de redissolução para zinco, cádmio e chumbo. (B) Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 90 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Incremento (mV): (a) branco, (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0; (e) 4,0; (f) 5,0; (g) 6,0; (h) 7,0; (i) 8,0; (j) 9,0; (k) 10,0. .... 48

**Figura 19:** (A) Voltamogramas de onda quadrada para Pb(II) em tampão acetato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 4,5 em BiFE. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 40 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,006 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Concentrações de Pb(II) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) branco, (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 15,0; (e) 20,0; (f) 25,0; (g) 30,0; (h) 35,0; (i) 40,0; (j) 45,0; (k) 50,0; (l) 55,0 e (m) 60,0. (B) Curva de calibração para Pb(II). (C) Voltamogramas de onda quadrada para Cd(II) em tampão acetato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 4,5 em BiFE. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 40 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,006 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Concentrações de Cd(II) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) branco, (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 15,0; (e) 20,0; (f) 25,0; (g) 30,0; (h) 35,0; (i) 40,0. (D) Curva de calibração para Cd(II). (E) Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II) em tampão acetato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 4,5 em BiFE. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 40 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,006 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Concentrações de Zn(II) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) branco, (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 15,0; (e) 20,0; (f) 25,0; (g) 30,0; (h) 35,0; (i) 40,0; (j) 45,0 e (k) 50,0. (F) Curva de calibração para Zn(II). .... 49

**Figura 20:** Voltamogramas de onda quadrada para as amostras em tampão acetato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 90 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,006 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Amostras: (a) branco, (b) amostra 1 – sombra, (c) amostra 2 – batom, (d) amostra 3 – sombra, (e) amostra 4 – batom, (f) amostra 5 – sombra, (g) amostra 6 – sombra. .... 54

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIMBOLOS

$a$	Amplitude de potencial de pulso
AdSV	(do inglês <i>adsorptive stripping voltammetry</i> ) – Voltametria de redissolução adsortiva
ASV	(do inglês <i>anodic stripping voltammetry</i> ) – Voltametria de redissolução anódica
BiFE	(do inglês <i>bismuth film electrode</i> ) – Eletrodo de filme de bismuto
CSV	(do inglês <i>cathodic stripping voltammetry</i> ) – Voltametria de redissolução catódica
DPV	(do inglês <i>differential pulse voltammetry</i> ) – Voltametria de pulso diferencial
$E$	Potencial
$E_c$	Potencial de limpeza
$E_d$	Potencial de deposição
$f$	Frequência de pulso
GCE	(do inglês <i>glassy carbon electrode</i> ) – Eletrodo de carbono vítreo
$i$	Corrente
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
$R^2$	Quadrado do coeficiente de correlação angular
SWASV	(do inglês <i>square wave anodic stripping voltammetry</i> ) – Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada
SWV	(do inglês <i>square wave voltammetry</i> ) – Voltametria de onda quadrada
$t_c$	Tempo de condicionamento
$t_d$	Tempo de deposição
$\Delta E_s$	Incremento de potencial
$\Delta E_p$	Amplitude do pulso de potencial

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Técnicas Voltamétricas .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Voltametria de Redissolução .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Técnicas Voltamétricas de Pulso .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.1 Voltametria de Pulso Diferencial.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.2 Voltametria de Onda Quadrada.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 Voltametria Cíclica .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Eletrodo de Filme de Bismuto .....</b>	<b>20</b>
<b>2.6 Características dos metais analisados.....</b>	<b>21</b>
<b>2.6.1 Chumbo.....</b>	<b>21</b>
<b>2.6.2 Cádmio .....</b>	<b>22</b>
<b>2.6.3 Zinco.....</b>	<b>22</b>
<b>2.7 Cosméticos .....</b>	<b>23</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>25</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Reagentes.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Equipamentos .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3 Soluções .....</b>	<b>27</b>
<b>4.3.1 Solução de Bi (III).....</b>	<b>27</b>
<b>4.3.2 Soluções dos íons metálicos .....</b>	<b>27</b>
<b>4.3.3 Soluções tampões.....</b>	<b>27</b>
<b>4.4 Amostras.....</b>	<b>27</b>

4.4.1	<i>Abertura das amostras</i> .....	28
4.5	Preparação do eletrodo de trabalho.....	29
4.6	Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica.....	29
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
5.1	Metodologia de preparação do eletrodo de filme de bismuto.....	30
5.1.1	<i>Comportamento eletroquímico do bismuto</i> .....	30
5.1.2	<i>Otimização dos parâmetros para a formação do BiFE</i> .....	31
5.2	Comparação da resposta dos íons metálicos Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em GCE e BiFE .....	35
5.3	Desenvolvimento da metodologia para a determinação dos íons metálicos Zn(II), Cd(II) e Pb(II) .....	36
5.3.1	<i>Estudo de pH e eletrólito de suporte</i> .....	37
5.3.2	<i>Escolha da técnica voltamétrica de pulso</i> .....	39
5.4	Otimização dos parâmetros da etapa de pré-concentração – ASV .....	40
5.4.1	<i>Potencial de deposição</i> .....	41
5.4.2	<i>Tempo de deposição</i> .....	42
5.4.3	<i>Potencial de limpeza</i> .....	43
5.4.4	<i>Tempo de Limpeza</i> .....	44
5.5	Otimização dos parâmetros da técnica SWV – técnica escolhida para a redissolução .....	45
5.5.1	<i>Frequência</i> .....	45
5.5.2	<i>Amplitude</i> .....	46
5.5.3	<i>Incremento</i> .....	47
5.6	Curva de calibração e características analíticas.....	49
5.6.1	<i>Ensaio de recuperação</i> .....	52
5.7	Testes preliminares nas amostras .....	53
6.	<b>CONCLUSÃO</b> .....	55
7.	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

## 1. INTRODUÇÃO

Os primeiros relatos na história sobre a utilização de cosméticos, em específico, o uso de maquiagens, remetem ao Egito antigo, onde os egípcios adoravam pintar sua face com tintas de cor verde, branca, preta e *rouge*. Com o passar dos séculos esta cultura se espalhou pelo mundo e, em 1921, foi inaugurada a era da indústria de cosméticos onde pela primeira vez um batom foi embalado e comercializado. Nos dias atuais o uso de cosméticos é algo normal no cotidiano das pessoas destacando a vaidade e os cuidados com o corpo.<sup>1</sup>

Com o passar dos anos, o consumo de cosméticos aumentou muito no Brasil e cada vez mais as indústrias produzem e desenvolvem novos produtos e tecnologias para suprir a vaidade da população. Atualmente, o Brasil segue como terceiro maior mercado consumidor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos do mundo, atrás apenas de Estados Unidos e China.<sup>2</sup>

Devido aos produtos cosméticos serem aplicados topicamente, um ou mais de seus componentes podem permear a barreira cutânea, sendo totalmente ou parcialmente absorvidos pelo organismo. Durante a fabricação desses produtos pigmentos inorgânicos podem arrastar das suas matrizes impurezas como metais tóxicos, os quais podem ser bioacumulativos e capazes de causar danos ao organismo humano. A maioria das pessoas usam diariamente produtos com total desconhecimento dos seus possíveis efeitos nocivos, da sua composição química e também da pureza dos seus componentes.<sup>3,1</sup>

Muitos cosméticos podem causar alergia, doenças dermatológicas e até contaminações crônicas dependendo das impurezas presentes. Porém, esses produtos devem garantir a qualidade, segurança e não oferecer riscos à saúde dos consumidores. No Brasil o órgão que atua na vigilância sanitária no setor de cosméticos é a ANVISA. Hoje em dia se tem o sistema de Cosmetovigilância, o qual foi criado para facilitar a comunicação entre o consumidor e as informações sobre os problemas decorrentes desses produtos a fim de garantir a qualidade e a segurança ao consumidor.<sup>3,1</sup>

As técnicas voltamétricas podem ser utilizadas para a determinação de metais tóxicos em concentrações muito baixas presentes em diversas amostras, entre elas amostras de diversos cosméticos. A voltametria de redissolução anódica é a mais utilizada para a análise de íons metálicos, sendo muito sensível devido à etapa de pré-concentração do analito. Esta técnica permite realizar medidas em curto tempo, possui um baixo custo de instrumentação e manutenção, versatilidade, portabilidade, seletividade e alta sensibilidade. A eficiência da técnica também está relacionada com o tipo de eletrodo de trabalho utilizado.<sup>4</sup> Neste projeto

será feita a determinação de chumbo, cádmio e zinco utilizando o eletrodo de filme de bismuto, o qual é muito empregado em análises de metais pela garantia de sensibilidade.

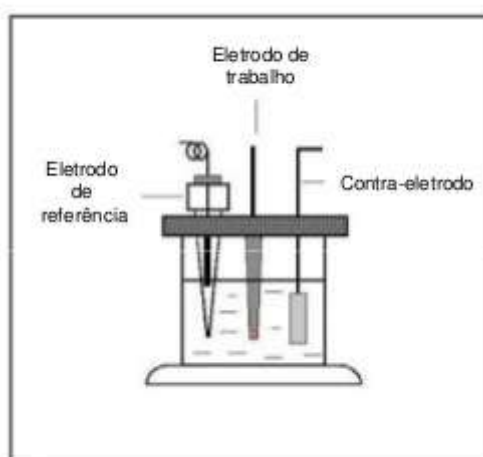
## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Técnicas Voltamétricas

A voltametria é uma técnica eletroanalítica baseada nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada de solução adjacente a essa superfície. É uma técnica classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica, esta é medida em função da aplicação controlada de um potencial.<sup>5-8</sup>

As células eletroquímicas comumente utilizadas na voltametria são compostas por três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo). As informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. O parâmetro ajustado é o potencial ( $E$ ) e o parâmetro medido é a corrente resultante ( $i$ ). O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente, obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução, está relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e, conseqüentemente, na célula eletroquímica.<sup>5-8</sup> A Figura 1 mostra a representação de uma célula eletroquímica.

**Figura 1:** Desenho representativo de uma célula eletroquímica utilizada na voltametria.<sup>5</sup>



As técnicas eletroanalíticas são utilizadas para diversas aplicações como no controle de qualidade de produtos e processos industriais, em análises biomédicas e monitoramento



ambiental. Elas oferecem uma série de vantagens analíticas como seletividade, especificidade, sensibilidade e baixos limites de detecção.<sup>6</sup>

A seguir, serão discutidas brevemente as técnicas voltamétricas de pulso, de redissolução e a voltametria cíclica.

## 2.2 Voltametria de Redissolução

A Voltametria de Redissolução é uma técnica muito sensível utilizada para determinações em nível traço. Sua sensibilidade está relacionada a uma etapa adicional, onde o analito é pré-concentrado no eletrodo de trabalho. Esta etapa ocorre sob aplicação de um potencial controlado durante um tempo determinado. Após a etapa de pré-concentração, uma varredura de potencial no qual o analito é redissolvido para a solução é realizada. Devido a pré-concentração, é possível obter um aumento da magnitude de corrente com diminuição significativa dos limites de detecção das espécies a serem determinadas. A análise voltamétrica por redissolução possui três variantes: a catódica, a anódica e a adsortiva.<sup>4,9</sup>

A voltametria de redissolução anódica (ASV) é a mais utilizada para a análise de íons metálicos. Estes são eletrodepositados sobre a superfície do eletrodo de trabalho aplicando um potencial, suficientemente negativo para que ocorra a redução do analito, durante um tempo adequado. Após esta etapa segue-se um período de repouso e, por fim, realiza-se a etapa de redissolução aplicando uma variação de potencial no sentido positivo. Os metais pré-concentrados na superfície do eletrodo são oxidados gerando picos de corrente anódica proporcional à concentração do analito.<sup>8-10</sup>

A voltametria de redissolução catódica (CSV) é utilizada para a determinação de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. A pré-concentração do analito é realizada aplicando um potencial relativamente positivo sobre o eletrodo de trabalho, imerso em solução contendo o composto de interesse e, desta forma, o analito é oxidado formando um sal insolúvel sobre o eletrodo. A variação de potencial no sentido negativo leva à redução do analito pré-concentrado na superfície do eletrodo, fornecendo picos de corrente catódica relacionados à concentração do analito presente em solução.<sup>8-10</sup>

Na voltametria adsortiva de redissolução (AdSV), complexos são utilizados para acúmulo por adsorção na interface eletrodo-solução em análise. As espécies adsorvidas são subsequentemente reduzidas ou oxidadas por uma varredura de potenciais, o que torna possível a determinação de analitos que não formam ligas ou que não são prontamente adsorvidos na superfície do eletrodo.<sup>8-10</sup>

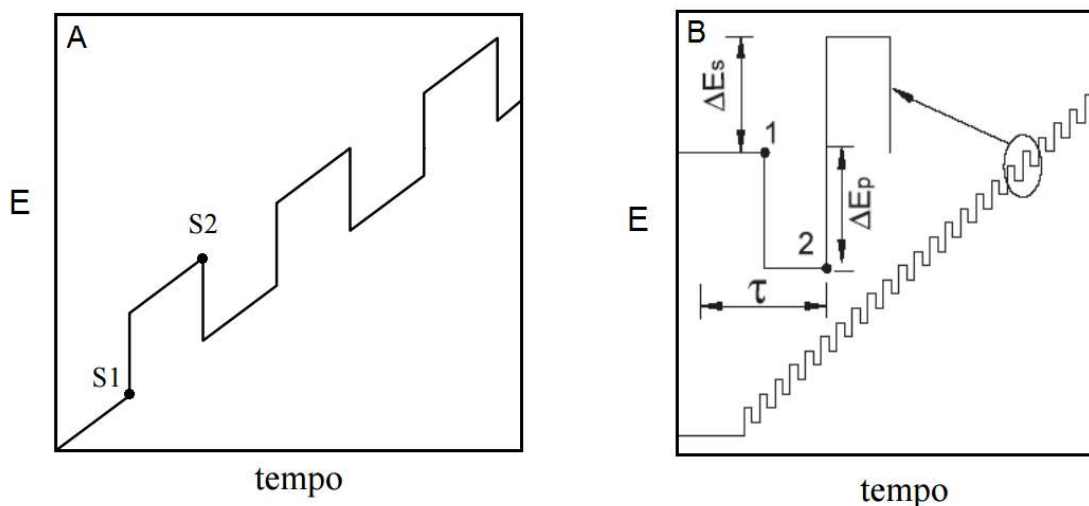
Seja na redissolução anódica, catódica ou adsortiva, a varredura de potencial pode ser realizada empregando uma técnica pulsada como a voltametria de pulso diferencial ou de onda quadrada.<sup>8,10</sup>

## 2.3 Técnicas Voltamétricas de Pulso

As técnicas de pulso são baseadas na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. As características da corrente medida dependem de como estes pulsos são aplicados e estão relacionadas tanto com a largura do pulso quanto com o degrau de potencial.<sup>5,6</sup>

A diferença na maneira como se aplica os pulsos é o que define as características básicas de cada uma das técnicas. As técnicas voltamétricas de pulso mais empregadas são a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada, apresentadas na Figura 2. Devido a aplicação do pulso essas técnicas são consideradas as mais sensíveis, rápidas e com melhores resoluções de picos em relação às outras técnicas voltamétricas.<sup>5,6</sup>

**Figura 2:** Aplicação do potencial nas técnicas de pulso: (A) voltametria de pulso diferencial e (B) voltametria de onda quadrada.<sup>7,8</sup>



### 2.3.1 Voltametria de Pulso Diferencial

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), pulsos de amplitude sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho. Nesta técnica, a corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso ( $S_1$ ) e outra ao final do pulso ( $S_2$ ), como

ilustrada na Figura 2 (A). Essas correntes são subtraídas ( $S_2 - S_1$ ), sendo a primeira, a contribuição da corrente capacitiva e a segunda contribuição da corrente faradáica. Essa diferença de correntes é representada *versus* o potencial da rampa linear gerando assim um voltamograma de pulso diferencial com a forma de uma curva gaussiana. A área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito.<sup>5,6</sup>

Ao se fazer a diferença entre as medidas de corrente se tem a correção da corrente capacitiva. A medida que o pulso é aplicado a corrente capacitiva diminui exponencialmente enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente. No  $S_2$  mede-se a corrente total em um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva é desconsiderada.<sup>5,6</sup>

### 2.3.2 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV) é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis, podendo ter sensibilidade semelhante ou até melhor do que a técnica de pulso diferencial. Seus limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas.<sup>7</sup>

Esta técnica consiste em uma onda quadrada simétrica de amplitude sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada caracterizada pelo incremento. Um pulso de potencial é aplicado no sentido direto onde a direção do pulso é igual à direção da variação de potencial, e na sequência outro pulso de potencial é aplicado no sentido inverso onde a direção do pulso é contrária à direção da variação de potencial, completando um ciclo. A Figura 2 (B) ilustra a aplicação do pulso na voltametria de onda quadrada, onde  $\Delta E_p$  é a amplitude de pulso (mV),  $\Delta E_s$  é o incremento do potencial da rampa (mV) e  $\tau$  é o período. A frequência do pulso (Hz) consiste no inverso do período.<sup>1-3</sup> As correntes são medidas no sentido direto e também no sentido inverso, sendo a corrente resultante a diferença destas correntes. Assim, como na voltametria de pulso diferencial, esta diferença entre as correntes garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total lida. O voltamograma resultante consiste da diferença entre estas duas correntes *versus* a rampa de potencial aplicado.<sup>5-7</sup>

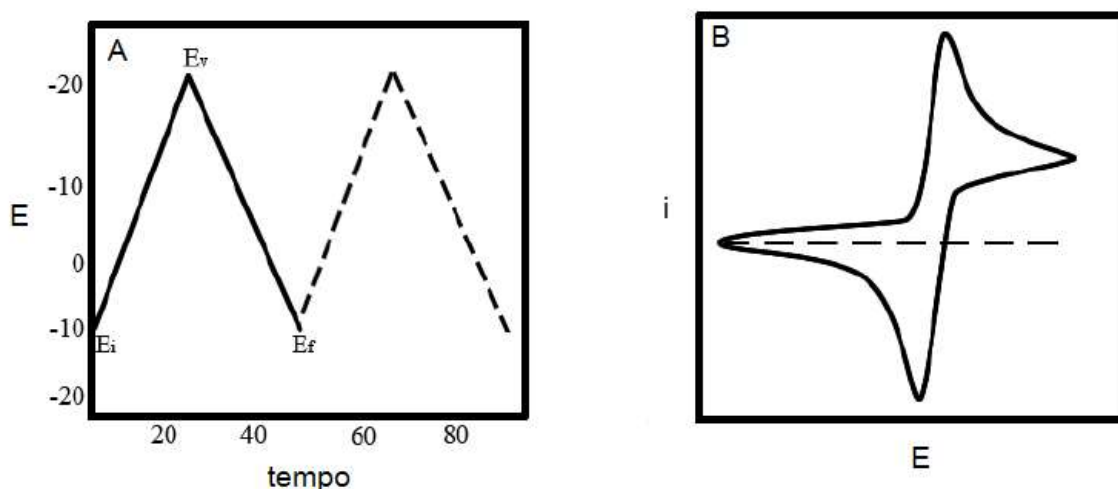
## 2.4 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica muito utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos de espécies eletroativas. É possível obter

informações como o mecanismo das reações eletroquímicas, a identificação de produtos intermediários envolvidos na reação além de acompanhar as reações de oxirredução.<sup>11</sup>

Na voltametria cíclica a variação do potencial é aplicado na forma triangular, onde a varredura do potencial em função do tempo é realizada inicialmente em um sentido, e na sequência, no sentido oposto, enquanto a corrente é medida, completando um ciclo voltamétrico.<sup>11</sup>

**Figura 3:** (A) Aplicação do potencial na voltametria cíclica e (B) perfil do voltamograma cíclico.<sup>11</sup>

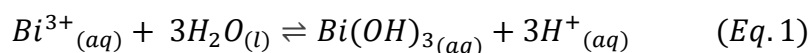


## 2.5 Eletrodo de Filme de Bismuto

O eletrodo de filme de bismuto (BiFE) pode ser preparado a partir da eletrodeposição de bismuto metálico sobre a superfície de um substrato na forma de um filme fino. O eletrodo de carbono vítreo é o substrato mais utilizado, visto que se caracteriza pela baixa porosidade e apresenta uma baixa corrente de fundo. Outros eletrodos também podem ser utilizados como substrato, tais como o de cobre, o de ouro e o de pasta de carbono. A eletrodeposição pode ser realizado pelo método *in situ* ou *ex situ* sobre o substrato sólido imerso em solução contendo um sal de Bi(III), geralmente o nitrato de bismuto ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) ou cloreto de bismuto ( $\text{BiCl}_3$ ).<sup>11,12</sup>

O bismuto, além de possuir baixa toxicidade, apresenta propriedades como a capacidade de formação de filme com boa estabilidade mecânica, proporcionando uma baixa densidade de corrente de fundo e favorecendo a determinação catódica de compostos orgânicos e a análise por redissolução de íons metálicos, essas características permitem que o BiFE possua um desempenho semelhante aos eletrodos de mercúrio.<sup>11,12</sup>

Uma condição experimental importante na eletrodeposição do filme é o pH da solução. Somente o meio reacional ácido como HCl, HNO<sub>3</sub> e tampão acetato é indicado como eletrólito suporte na eletrodeposição, pois permite que os íons Bi(III) estejam mais suscetíveis à redução. Em meio aquoso neutro e levemente alcalino estes íons são facilmente hidrolisáveis, formando complexos insolúveis em meio aquoso, dificultando a redução dos íons Bi(III) e, consequentemente, a formação do filme, conforme mostra a equação 1.<sup>11,12</sup>



## 2.6 Características dos metais analisados

Muitos metais são essenciais à vida na Terra participando de processos bioquímicos nos organismos, porém, outros metais não exercem nenhuma função conhecida no ciclo biológico e são considerados tóxicos em concentrações acima das encontradas no ambiente. As concentrações naturais de metais tóxicos ou moderadamente tóxicos estão na faixa de partes por bilhão (ppb) ou trilhão (ppt). O grau de toxicidade está relacionado com o grau e o tempo de exposição, quantidades ingeridas e capacidade de desintoxicação de cada indivíduo.<sup>13</sup>

A seguir, os metais estudados nesse trabalho serão discutidos brevemente.

### 2.6.1 Chumbo

O chumbo é um elemento tóxico não essencial considerado um dos principais contaminantes ambientais, em consequência de seu largo emprego industrial. Ele pode ser introduzido no organismo através da inalação, ingestão e também pela via cutânea com tendência a se bioacumular no organismo.<sup>14,15</sup>

Em condições normais, mais de 30% do chumbo presente no ar atmosférico inalado é retido nos pulmões. Cerca de 5 a 10% do chumbo ingerido é absorvido pelo tubo gastrointestinal. No sangue, o chumbo está em associação com as hemácias e a maior parte do metal absorvido tende a se depositar nos ossos.<sup>14,15</sup>

Após absorção, ele entra na corrente sanguínea, de onde é rapidamente retirado para se depositar sob a forma de trifosfatos no fígado, rins, cérebro, pulmões, baço, medula, e em seguida, sua deposição ocorre nos ossos.<sup>14,15</sup>

As maiores concentrações desse metal se encontram nos ossos, pois o chumbo tem a habilidade de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas.<sup>14,15</sup>

### **2.6.2 Cádmio**

Assim como o chumbo, o cádmio também é um elemento tóxico não essencial que apresenta muitas aplicações na indústria. Este metal pode ser absorvido pela pele, por inalação e ingestão. Quando ingerido os sintomas que predominam são gastrointestinais como vômitos, salivação, cólicas abdominais, diarreia e também possíveis lesões hepáticas ou renais e distúrbios pulmonares. Quando inalado os sintomas são tontura, náuseas, vômitos, fraqueza, cefaleia, dispneia, dores torácicas, enfisema pulmonar, anemia e perturbações mentais.<sup>14,15</sup>

O cádmio também é um elemento bioacumulativo e cerca de 50 a 75% da absorção é depositado no fígado e rins. Pequenas quantidades estão presentes nos intestinos, ossos, músculos e sistema nervoso central.<sup>14,15</sup>

Experimentos demonstram que o cádmio é um potente inibidor de sistemas enzimáticos a nível hepático. O íon  $\text{Cd}^{2+}$  tem a capacidade de deslocar metais de metaloproteínas tornando-as ineficazes para executar a sua função no organismo.<sup>14,15</sup>

### **2.6.3 Zinco**

O zinco é um mineral essencial para o metabolismo biológico, onde participa como constituinte integral de proteínas ou cofator enzimático em mais de 300 reações químicas que envolvem síntese e degradação de carboidratos, lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos. Este mineral também é essencial para a integridade e funcionalidade das membranas celulares, sendo o componente estrutural e catalítico da enzima superóxido dismutase (SOD) presente no citoplasma de todas as células. Encontra-se distribuído em todo o corpo humano em pequenas concentrações. Ele também é importante pela sua ação na estabilização de domínios de proteínas que interagem com o DNA e por sua proteção antioxidante.<sup>16</sup>

Quando absorvido o zinco é transportado rapidamente para o fígado. A proteína responsável pelo seu transporte no plasma sanguíneo é a albumina. A distribuição para os demais tecidos ocorre através do plasma, que concentra aproximadamente de 10 – 20% do zinco total do organismo.<sup>16</sup>

O excesso de zinco é prejudicial estando associado à supressão da resposta imune, diminuição da lipoproteína de alta densidade (HDL) e a redução das concentrações de cobre no

plasma. Também pode acarretar sintomas como dores de cabeça, vômitos e diarreia. Níveis elevados de zinco podem também reduzir a eficácia de antibióticos e de outros medicamentos.<sup>17</sup>

Quando metabolizado pelo organismo em altas concentrações, o zinco continua normalmente seu transporte, saturando as proteínas, impedido a distribuição dos outros minerais, como o ferro e o cromo e provocando o estresse oxidativo das células e a morte neuronal.<sup>18</sup>

## 2.7 Cosméticos

A arte da maquiagem nunca deixou de existir como elemento para realçar a beleza feminina e as primeiras evidências relatadas sobre a utilização do uso de cosméticos surgiram no Egito antigo. Os egípcios costumavam pintar os olhos para evitar a contemplação direta do deus Sol usando gordura animal, cera de abelha, mel e leite para o preparo de cremes. Desde o Egito até os dias atuais o uso de produtos de beleza faz parte de todas as classes sociais, tornando-se algo natural no cotidiano das pessoas destacando a vaidade e os cuidados com o corpo.<sup>1,3</sup>

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) é o órgão brasileiro competente que atua na vigilância sanitária no setor de cosméticos e segundo esse, a definição de cosméticos, produtos de higiene e perfumes é de que são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano com o objetivo de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado.<sup>1,3</sup>

Com o passar dos anos a indústria de cosméticos cresceu muito e hoje constitui um dos segmentos mais importante da economia mundial. Em produção, o Brasil passou ao terceiro lugar no *ranking* mundial e ao primeiro da América Latina. O mercado internacional de cosméticos entre todos os circuitos é estimado em US\$90 bilhões, divididos entre maquiagem (19,3%), perfumes (54,7%) e demais produtos (26%).<sup>19</sup>

Durante o processo de fabricação dos cosméticos, os compostos inorgânicos e orgânicos empregados para conferir cores a esses produtos, podem arrastar impurezas como elementos tóxicos, entre eles o alumínio, chumbo, mercúrio, cádmio, cromo, antimônio, arsênio e níquel. A presença desses elementos pode causar reações alérgicas e intoxicações. Esses metais e seus compostos, podem ser parcialmente absorvidos pela pele, principalmente se o cosmético é formulado sob a forma pastosa ou líquida. Devido a estas consequências, é importante conhecer a composição destes produtos bem como a matriz empregada na fabricação.<sup>2,20</sup>

De acordo com a Resolução - RDC Nº 44, de 9 de Agosto de 2012 da ANVISA, as impurezas máximas de metais permitidas para corantes orgânicos em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes são: 3 ppm de arsênio, 20 ppm de chumbo e 100 ppm de outros metais pesados. Atualmente, tanto no Brasil quanto no exterior, ainda não existe uma legislação específica quanto à resíduos de metais tóxicos como Pb, As, Hg, Ni, Co, Cd e Cr em produtos de maquiagem. A Anvisa criou o sistema de Cosmetovigilância para facilitar o acesso sobre as informações dos produtos ao consumidor como os problemas decorrentes de uso, defeitos de qualidade e efeitos indesejáveis. Este sistema adotado é de extrema importância para garantir a qualidade e a segurança dos produtos disponíveis ao consumidor.<sup>1,3,20</sup>

Os produtos de cosméticos abordados neste trabalho são em específico os de maquiagem como batom, sombra e pó ou blushes faciais. O batom é essencialmente composto por uma pasta gordurosa a qual é responsável pela sua textura sendo mais comuns as ceras, os corpos graxos pastosos e os óleos. Os pigmentos dispersos nessa pasta podem ser os óxidos de ferro e corantes de cores variadas. Outros componentes como o óxido de titânio, carmin, antioxidantes, perfumes, vitamina A, alantoína e filtro solar também estão presentes.<sup>21</sup>

A composição principal de uma sombra é a emulsão, os pós, os corantes e os pigmentos. A emulsão contém uma fase oleosa (óleos vegetais, gorduras, ácidos graxos), uma fase aquosa (substâncias higroscópicas) e emulsificantes. Os pós mais comumente utilizados são o talco, o caulim, o óxido de titânio ou zinco, o estearato de zinco e nacarante. Os pigmentos são quase sempre minerais cujas misturas permitem obter todas as tonalidades da pele e, normalmente, os corantes escolhidos estão dentro dos autorizados.<sup>21</sup>

Já o pó facial possui dois constituintes que estão presentes em maiores quantidades, o talco e o amido, contendo outras matérias primas como o carbonato de magnésio, estearatos de magnésio ou zinco, polímeros orgânicos (pó de polietileno ou o de poliamida), pó de seda, antioxidantes, pigmentos como óxidos de ferro minerais de diversas cores e perfume. Podem conter caulim e óxido de zinco.<sup>21</sup>



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Desenvolver uma metodologia eletroanalítica para determinação simultânea dos cátions metálicos chumbo, cádmio e zinco em amostras de cosméticos empregando o eletrodo de filme de bismuto depositado *ex situ* sobre o substrato de carbono vítreo através da voltametria de redissolução.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Estudar o comportamento eletroquímico do Bi(III) sobre o eletrodo de carbono vítreo;
- ✓ Otimizar os parâmetros: concentração, potencial e tempo de deposição de Bi(III) para a eletrodeposição do filme de bismuto;
- ✓ Investigar os sinais analíticos para o Pb(II), Cd(II) e Zn(II) por voltametria cíclica;
- ✓ Realizar o estudo de pH e do eletrólito suporte para o Bi(III) e também para os analitos;
- ✓ Otimizar os parâmetros de pré-concentração da voltametria de redissolução: potencial e tempo de deposição, potencial e tempo de limpeza para os analitos;
- ✓ Escolher a técnica de pulso adequada para a redissolução: voltametria de pulso diferencial ou voltametria de onda quadrada;
- ✓ Otimizar os parâmetros da técnica selecionada para etapa de redissolução;
- ✓ Realizar ensaios de recuperação em água e nas amostras;
- ✓ Avaliar os parâmetros de mérito para a metodologia proposta;
- ✓ Demonstrar a exatidão da metodologia empregando métodos comparativos;
- ✓ Determinar os analitos nas amostras de cosméticos.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados são descritos a seguir: solução padrão de Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Bi(III) de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Specsol), acetato de sódio (Fmaia), ácido acético glacial (Vetec), ácido bórico (AcrosOrganics), hidrogenofosfato dissódico (Grupo Química), ácido cítrico (Reagen), ácido nítrico (Merck), ácido clorídrico (Quimex), ácido fluorídrico e peróxido de hidrogênio (31%) (Merck), alumina 0,5 µm (Arotec) e hidróxido de sódio (Merck). Foi utilizada água destilada, deionizada e purificada por sistema Milli-Q (resistividade 18,2 Mohm cm, EMD MILLIPORE, EUA).

### 4.2 Equipamentos

Para a realização das medidas voltamétricas foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato portátil PalmSens (Palm Instruments BV, Holanda), acoplado a um computador equipado com o *software* PSTrace versão 2.5.2 para o processamento dos dados.

O sistema utilizado para a execução das medidas voltamétricas foi uma célula eletroquímica com capacidade máxima de 15 mL sem compartimento divisório com uma tampa provida de orifícios circulares para o encaixe dos três eletrodos e adição das soluções. Como eletrodo de referência se utilizou o Ag/AgCl, (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>). O eletrodo de filme de bismuto preparado a partir de um substrato de carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

As medidas do pH das soluções foram realizadas utilizando um pHmetro de bancada com eletrodo de vidro combinado da marca OHAUS (ST3100-F).

A massa dos reagentes sólidos foi determinada utilizando uma balança analítica Shimadzu (Filipinas) com 0,001 mg de precisão.

As amostras foram decompostas em um micro-ondas Milestone Laboratory Systems.

### 4.3 Soluções

#### 4.3.1 Solução de Bi(III)

A solução de bismuto para a eletrodeposição do filme foi preparada a partir da solução padrão de Bi(III) 1000 mg L<sup>-1</sup> em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,5).

#### 4.3.2 Soluções dos íons metálicos

Foram preparadas diariamente ao início das análises soluções estoque de Pb(II), Cd(II) e Zn(II) de concentrações 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 5,0 mg L<sup>-1</sup> através das diluições de suas respectivas soluções padrão de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.3 Soluções tampões

- **Solução tampão acetato:** Foi preparada uma solução tampão através da mistura de uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de ácido acético e acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, obtendo tampões de pH para 3,5; 4,0 e 4,5.
- **Solução tampão Mcllvaine:** O tampão foi preparado a partir de uma mistura de fosfato dissódico 0,2 mol L<sup>-1</sup> e de ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> em proporções adequadas para a obtenção de tampões de pH 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5.
- **Solução tampão Britton-Robinson (B-R):** O tampão foi preparado pela mistura de uma solução de ácido acético, ácido bórico e ácido fosfórico, todos em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Foram preparados tampões em pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0. O pH foi ajustado com NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

### 4.4 Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são amostras comerciais de cosméticos, em específico, produtos de maquiagem como batons, sombras, pó faciais ou blushes de diferentes cores e marcas adquiridas no comércio local em Florianópolis. Foi realizada amostragem da parte interna do material a ser analisado.

#### 4.4.1 Abertura das amostras

##### 4.4.1.1 Sombra

Foi pesada uma massa de, aproximadamente, 0,400 g de amostra em frasco de teflon, seguido da adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> destilado e 1 mL de HF tridestilado. Após repouso de 1 hora, as amostras foram levadas para aquecimento em forno de micro-ondas conforme o programa de temperatura <sup>(22)</sup> mostrado abaixo:

Etapas	Tempo	Potência (W)
1	4 min	250
2	4 min	400
3	4 min	600
4	4 min	250

<sup>(22)</sup> Cosmetic Component

Após resfriamento e a eliminação dos gases gerados, se adicionou 1 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, em seguida, repassado o programa de temperatura. Esta etapa é importante, pois o ácido bórico complexa o fluoreto evitando o ataque à tocha de quartzo do plasma. Deste modo, as amostras também poderão ser analisadas em ICP-MS.<sup>23</sup>

A mistura foi resfriada e transferida para um frasco Falcon o qual foi avolumado para 25 mL com água ultra pura.

##### 4.4.1.2 Batom

Foi pesada uma massa de, aproximadamente, 0,400 g de amostra em frasco de teflon, seguido da adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> e 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 - 32%) para o processo de digestão. Após repouso de 1 hora, as amostras foram levadas para aquecimento em forno de micro-ondas conforme o programa de temperatura<sup>(22)</sup> mostrado abaixo:

Etapas	Tempo	Potência (W)
1	5 min	250
2	5 min	400
3	5 min	600
4	5 min	250

<sup>(22)</sup> Red Colour for Tablets

Após resfriamento e retirada dos gases gerados na decomposição, a mistura obtida foi transferida para um frasco Falcon e avolumado para 25 mL com água ultra pura. O mesmo programa de temperatura foi repassado para a limpeza do microondas usando uma solução de  $\text{HNO}_3$  50% (v/v).

#### **4.5 Preparação do eletrodo de trabalho**

A superfície do eletrodo de carbono vítreo foi utilizada como substrato para a deposição do filme de bismuto. O substrato foi polido mecanicamente em alumina de granulação 0,5  $\mu\text{m}$ , seguido por um banho de ultrassom por 1 minuto para a remoção da possível alumina aderida à superfície.

Em seguida, o eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi submerso na célula eletroquímica contendo uma solução de  $\text{Bi(III)}$  75  $\text{mg L}^{-1}$  em tampão acetato 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de pH 4,5. A eletrodeposição do filme foi realizada aplicando um potencial de -0,8 V por 60 segundos sob agitação constante. Após a formação do filme, o eletrodo de trabalho foi transferido para a célula de análise.

#### **4.6 Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica**

Após a eletrodeposição do filme de bismuto, o eletrodo de trabalho foi transferido para a célula de análise contendo o eletrólito de suporte (solução tampão acetato), onde foram obtidos os voltamogramas do branco. Alíquotas das soluções estoque de  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Zn(II)}$  foram adicionadas ao eletrólito de suporte e os voltamogramas com os picos de oxidação dos metais foram obtidos, respeitando a janela de trabalho do filme de bismuto para que não houvesse sua redissolução. As concentrações das soluções estoque dos metais foram preparadas diariamente de acordo com a necessidade de cada otimização.

O mesmo procedimento descrito para preparação da célula de análise foi adotado para a otimização de todo o desenvolvimento da metodologia de análise.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

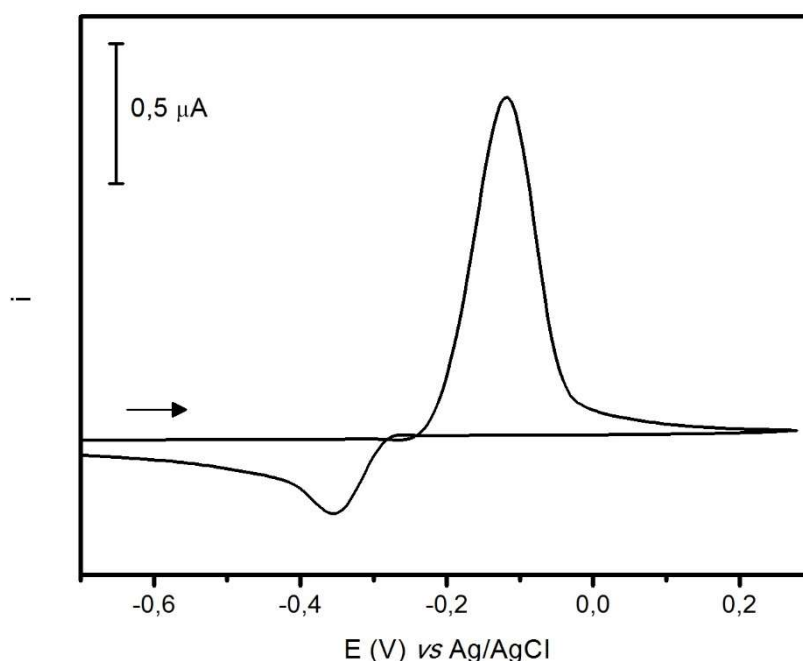
### 5.1 Metodologia de preparação do eletrodo de filme de bismuto

#### 5.1.1 Comportamento eletroquímico do bismuto

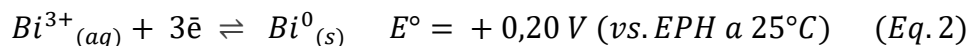
O substrato escolhido para o estudo foi o eletrodo de carbono vítreo em meio de solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de pH 4,5. De acordo com a literatura, a solução de eletrodeposição de bismuto contendo esse tampão mostra excelente desempenho, uma vez que a eficiência máxima é conseguida entre os valores de pH 4 e 5.<sup>24</sup>

A Figura 4 apresenta o voltamograma cíclico para o bismuto empregando o carbono vítreo como eletrodo de trabalho em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5).

**Figura 4:** Voltamograma cíclico para uma solução contendo  $\text{Bi(III)}$   $200 \text{ mg L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5 sobre GCE. Parâmetros:  $E_d = -1,0 \text{ V}$ ,  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .



A primeira varredura de potencial ocorre no sentido para potenciais mais positivos de  $-0,7 \text{ V}$  a  $0,3 \text{ V}$ , onde no potencial de  $-0,12 \text{ V}$  é observado um pico referente a oxidação do  $\text{Bi}^0$  a  $\text{Bi}^{3+}$ . Em seguida, o sentido da varredura de potencial é invertida indo de  $0,3 \text{ V}$  a  $-0,7 \text{ V}$ , onde um pico referente a redução do  $\text{Bi}^{3+}$  a  $\text{Bi}^0$  é observado em  $-0,35 \text{ V}$ , de acordo com a equação 2:



Com base no voltamograma, é necessário a aplicação de potenciais mais negativos que -0,35 V para que ocorra a deposição do bismuto metálico a fim de garantir a formação do filme. A aplicação de potenciais menos negativos que -0,12 V leva a oxidação do bismuto acarretando na redissolução do filme metálico.

O substrato carbono vítreo se destaca por apresentar uma ampla janela eletroquímica e baixa porosidade. Já o filme de bismuto depositado sobre o carbono vítreo possui a vantagem de exibir sinais repetíveis de boa resolução e voltamogramas bem definidos com baixa corrente de fundo.<sup>24,25</sup>

### 5.1.2 Otimização dos parâmetros para a formação do BiFE

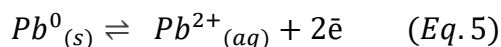
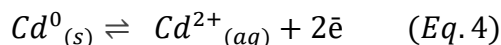
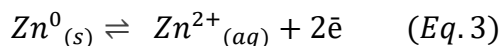
Os eletrodos de filmes metálicos podem ser depositados sobre o substrato de duas formas diferentes, *in situ* ou *ex situ*. Na deposição *in situ* o filme metálico é formado na mesma célula eletroquímica em que a análise é realizada, já na deposição *ex situ* duas células eletroquímicas são necessárias, primeiramente na célula de eletrodeposição o eletrodo de filme metálico é formado e, em seguida, o mesmo é transferido para a solução de análise a fim de se realizar as medidas.<sup>12,26</sup>

Apesar de ser mais prática e rápida, a deposição *in situ* apresenta algumas desvantagens em relação a deposição *ex situ*. Neste trabalho o BiFE foi preparado *ex situ* uma vez que este modo permite um maior controle sobre a morfologia do filme, além de oferecer maior liberdade quanto a otimização das soluções de análise e de eletrodeposição.<sup>27</sup>

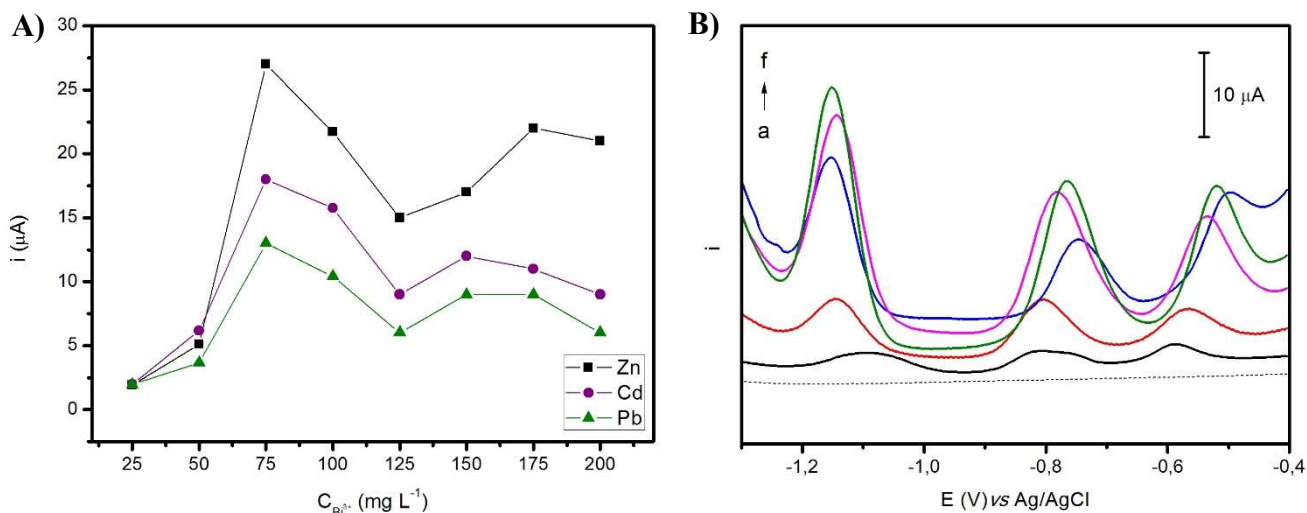
Foram otimizados os parâmetros de concentração do Bi(III), potencial e tempo de deposição do filme metálico.

#### 5.1.2.1 Concentração de Bi(III)

O primeiro parâmetro que foi otimizado da solução de eletrodeposição foi a concentração de Bi(III). Na Figura 5 é possível observar o perfil voltamétrico bem como a influência da concentração de Bi(III) sobre a corrente de oxidação dos íons zinco, cádmio e chumbo. O processo de oxidação dos analitos pode ser explicado pelas equações 3 a 5:



**Figura 5:** Variação da concentração de Bi(III). **(A)** Influência da concentração de Bi(III) na formação do BiFE ( $t_d = 60$  s e  $E_d = -1,0$  V). **(B)** Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $t_d = 60$  s,  $E_d = -1,3$  V. Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05$  V,  $\Delta E_s = 0,004$  V e  $f = 100$  Hz. Concentração de Bi(III) em  $\text{mg L}^{-1}$ : (a) branco, (b) 25, (c) 50, (d) 75, (e) 100 e (f) 125.



O estudo da concentração de Bi(III) foi realizado de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Verifica-se que, conforme se aumenta a concentração de bismuto na solução ocorre também um aumento no sinal de corrente dos três analitos e este comportamento acontece até a concentração de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi(III). Acima dessa concentração ocorre a diminuição na intensidade de corrente dos três analitos e após o decaimento, o sinal de corrente se mantém aproximadamente constante.

Acredita-se que o aumento da intensidade de corrente está relacionada com a quantidade de íons Bi(III) por unidade de tempo que chega na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Com o aumento dessa concentração, mais íons chegam na superfície do eletrodo, aumentando a área recoberta da superfície do substrato de carbono vítreo pelo bismuto metálico.<sup>28</sup>

Já o decaimento na intensidade do sinal de corrente dos três analitos está associada com a espessura do filme formado, conforme se tem o aumento da concentração de bismuto o filme se torna cada vez mais espesso. A espessura é influenciada tanto pela concentração de Bi(III)



quanto pelo tempo de deposição. Com o aumento da espessura, as propriedades elétricas da superfície do eletrodo ficam comprometidas, dificultando a chegada de elétrons na superfície.<sup>29</sup>

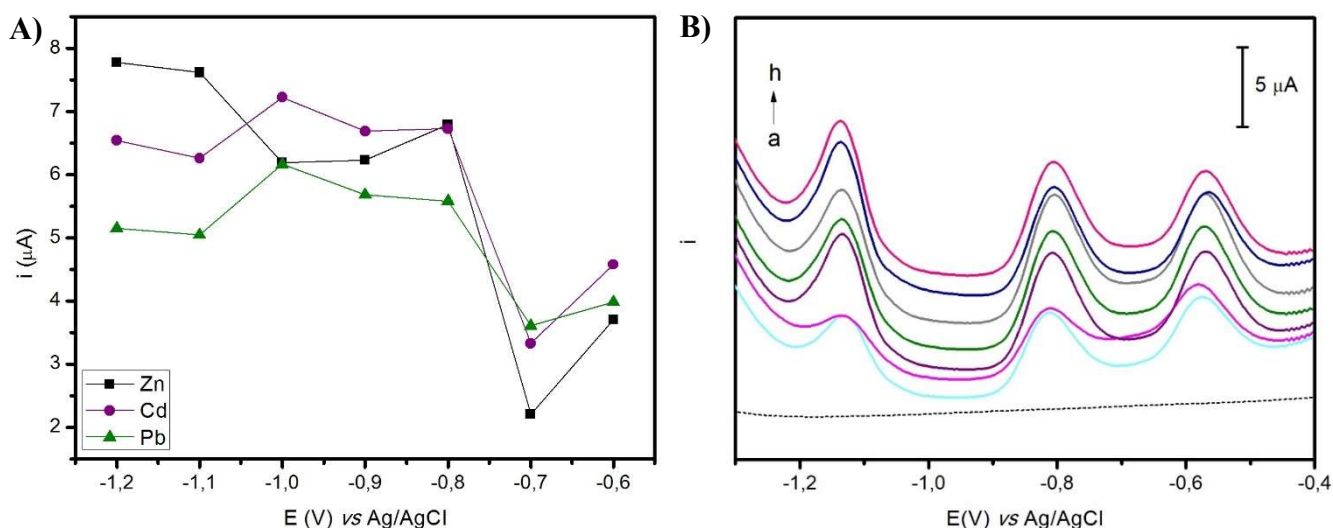
Conclui-se que a concentração de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi(III) apresentou o melhor resultado observando os voltamogramas no que diz respeito a intensidade do sinal de corrente dos analitos.

Otimizada a concentração de Bi(III) da solução de eletrodeposição para a formação do filme de bismuto, o próximo parâmetro averiguado foi o potencial para a deposição do filme.

### 5.1.2.2 Potencial de deposição

A formação do filme de bismuto também é influenciada pelo potencial de deposição, sendo este um parâmetro bastante importante que deve ser otimizado. Na Figura 6 é possível verificar a influência do potencial de deposição do filme metálico na intensidade de corrente de oxidação para os analitos bem como o perfil voltamétrico correspondente a cada variação no potencial de depósito.

**Figura 6:** Variação do potencial do BiFE. **(A)** Influência do potencial de deposição do bismuto na formação do BiFE ( $t_d = 60 \text{ s}$  e  $\text{Bi(III)} = 75 \text{ mg L}^{-1}$ ). **(B)** Voltamogramas de onda quadrada para  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$   $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato pH 4,5. Parâmetros ASV:  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $E_d = -1,3 \text{ V}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ . Potencial de deposição em (V): (a) branco, (b) -0,6; (c) -0,7; (d) -0,8; (e) -0,9; (f) -1,0; (g) -1,1 e (g) -1,2.



O estudo do potencial de deposição do filme de bismuto foi realizado de -0,6 V a -1,2 V, para potenciais menos negativos que o primeiro não se verificou sinal analítico comparável aos aqui descritos e, portanto não foram apresentados.

Verifica-se que a intensidade de corrente dos analitos aumenta com o deslocamento para potencias mais negativos, observa-se este aumento até o potencial -0,8 V, onde após se forma um platô até o potencial de -1,0 V e a partir deste ocorre um decaimento do sinal de corrente dos analitos.

Acredita-se que o deslocamento para potencias mais negativos aumenta o transporte de material do seio da solução para a superfície, ou seja, mais íons Bi(III) são atraídos para a superfície do eletrodo. Esta força de atração faz com que aumente a irregularidade do filme durante sua formação na superfície do eletrodo.<sup>28,30</sup>

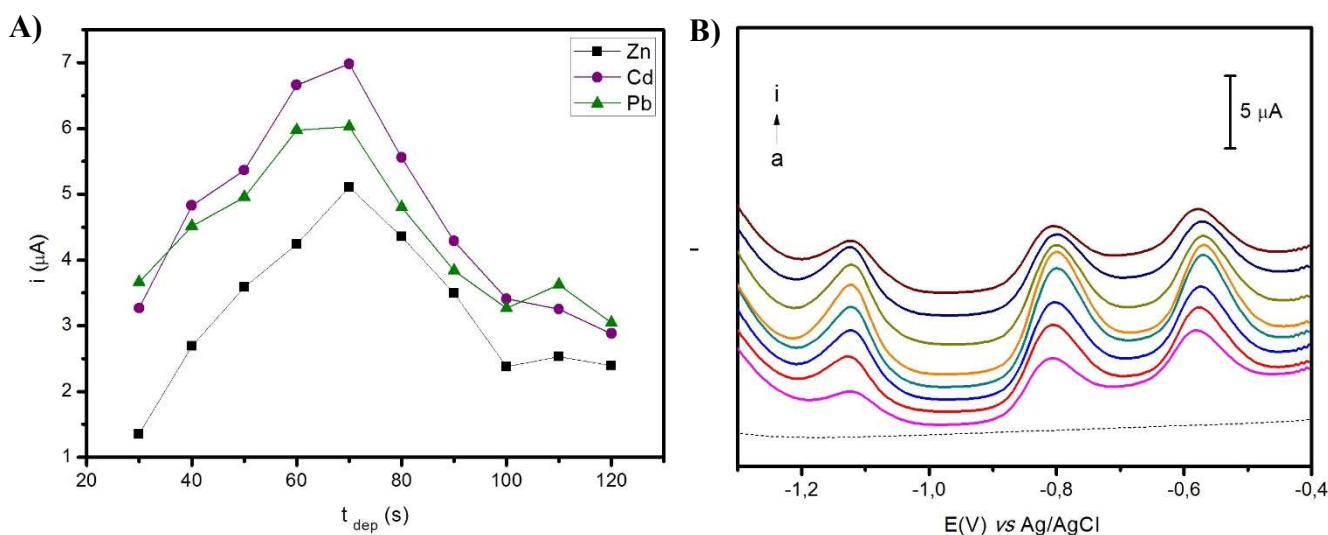
Conclui-se que o potencial de -0,8 V apresenta um melhor resultado, onde se obteve uma intensidade significativa de corrente dos analitos e um filme com uma espessura satisfatória, pois, como observado na Figura 6, a corrente variou pouco ao se deslocar para potenciais ainda mais negativos. Acredita-se que com este potencial também se garante um filme com uma superfície mais regular tendo assim uma melhor reprodutibilidade.

Após otimizado o potencial de deposição do filme, o último parâmetro a ser otimizado foi o tempo de deposição do filme de bismuto.

### 5.1.2.3 Tempo de deposição

O estudo do tempo de deposição do filme de bismuto foi realizado no intervalo entre 10 e 170 segundos. A Figura 7 apresenta a influência da variação do tempo de deposição para a formação do BiFE na intensidade de sinal dos analitos.

**Figura 7:** Variação do tempo de deposição do BiFE. **(A)** Influência do tempo de deposição do bismuto na formação do BiFE ( $E_d = -0,8$  V e  $\text{Bi(III)} = 75 \text{ mg L}^{-1}$ ). **(B)** Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato pH 4,5. Parâmetros ASV:  $t_d = 60$  s e  $E_d = -1,3$  V. Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05$  V,  $\Delta E_s = 0,004$  V e  $f = 100$  Hz. Tempo de deposição em (s): (a) branco, (b) 30, (c) 40, (d) 50, (e) 60, (f) 70, (g) 80, (h) 90, (i) 100.



Observa-se que com o aumento do tempo de deposição houve um aumento na intensidade de corrente dos analitos, isto ocorre devido ao aumento do recobrimento da superfície do eletrodo de carbono vítreo, ou seja, quanto maior este tempo maior a quantidade de íons Bi(III) que chega ao eletrodo.<sup>29</sup>

Este comportamento acontece até o tempo de 70 s, onde se atinge o maior valor de corrente. Para tempos maiores que 70 s foi verificado um decréscimo na intensidade de corrente até 100 s após o qual o sinal permaneceu praticamente constante.

Acredita-se que um tempo de 60 s de deposição seja satisfatório, pois apresenta uma intensidade de corrente significativa como mostrada nos voltamogramas e um filme com uma espessura adequada.

O filme de bismuto deve proporcionar um aumento na sensibilidade dos metais comparado ao eletrodo de carbono vítreo, assim, cuidados na otimização da concentração, potencial e tempo de deposição devem ser tomados a fim de se obter um filme com espessura adequada, pois o BiFE formado será utilizado para detectar e quantificar diversas concentrações de zinco, cádmio e chumbo presentes em amostras e um filme muito espesso acarreta na perda da sensibilidade desses metais.<sup>31</sup> Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros otimizados para a elaboração do eletrodo de trabalho.

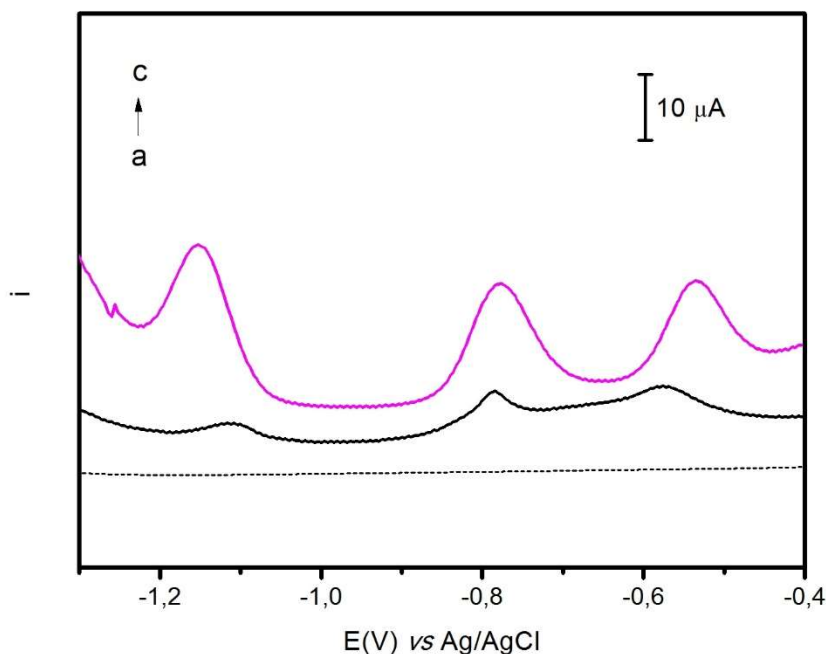
**Tabela 1:** Parâmetros otimizados para a preparação em *ex situ* BiFE.

Parâmetros	Valor ideal
Concentração de Bi(III)	75 mg L <sup>-1</sup>
Tempo de deposição	60 s
Potencial de deposição	-0,8 V

## 5.2 Comparação da resposta dos íons metálicos Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em GCE e BiFE

Após a otimização dos parâmetros da técnica de preparação do filme de bismuto, a comparação entre o eletrodo de trabalho obtido e o eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi realizada. Esta comparação pode ser vista pelos voltamogramas da Figura 8, obtidos por voltametria de onda quadrada para os íons Zn(II), Cd(II) e Pb(II).

**Figura 8:** Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato pH 4,5 para a comparação da resposta para os íons metálicos em GCE e BiFE. Parâmetros ASV:  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $E_d = -1,3 \text{ V}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ . Comparação: (a) branco, (b) GCE e (c) BiFE.



Pôde-se comprovar a superioridade do BiFE frente ao GCE, uma vez que esse aumentou a sensibilidade da técnica, onde se observa um ganho na intensidade do sinal de corrente tendo um aumento cerca de oito vezes para o zinco, três vezes para o cádmio e quatro vezes para o chumbo.

Verificou-se um pequeno deslocamento nos potenciais de picos de oxidação dos metais quando se utiliza o eletrodo de filme de bismuto frente ao eletrodo de carbono vítreo. Isso ocorre devido aos eletrodos serem diferentes e terem propriedades diferentes.

### 5.3 Desenvolvimento da metodologia para a determinação dos íons metálicos Zn(II), Cd(II) e Pb(II)

Para o desenvolvimento da metodologia foram estudados os seguintes fatores: faixa de pH, eletrólito de suporte, técnicas voltamétricas e parâmetros da técnica. Tudo com o propósito de se obter um melhor compromisso entre a intensidade de corrente e a qualidade do sinal para os analitos.

Uma das vantagens de se utilizar as técnicas voltamétricas é a possibilidade da determinação simultânea ou sequencial de vários analitos. Com este tipo de análise é possível

usar um volume menor de amostra, também se tem a redução no tempo de análise e de custos comparados aos métodos individuais.<sup>32</sup>

Neste trabalho foi empregada a análise simultânea para a determinação dos metais zinco, cádmio e chumbo, visto que os três analitos aparecem na mesma janela de potencial e, portanto, podem ser detectados em uma única varredura de potencial.

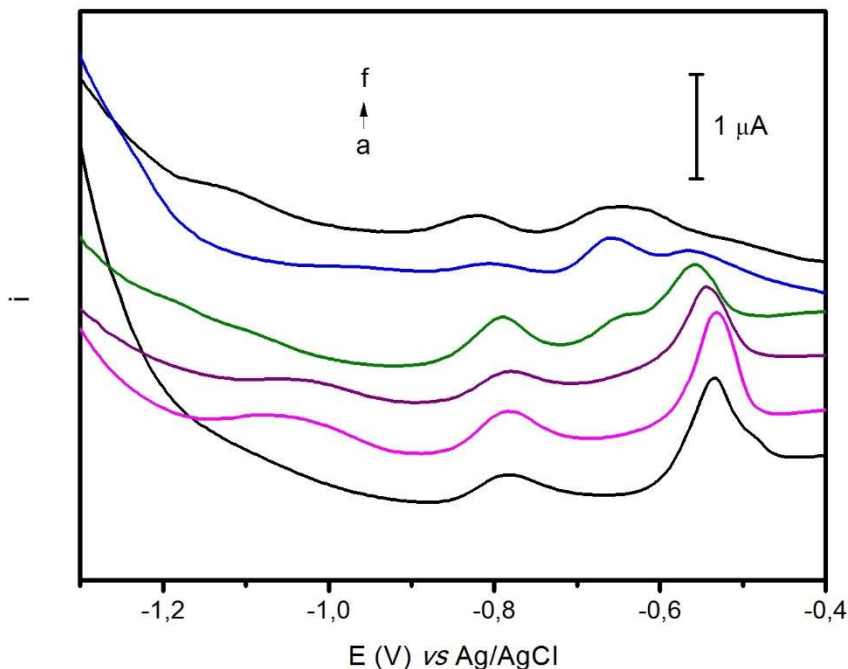
A análise simultânea dos metais ocorre após a formação do eletrodo de filme de bismuto, em seguida, o eletrodo é transferido para a célula de análise contendo o eletrólito de suporte e alíquotas das soluções padrão de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) são adicionadas. Utilizou-se a voltametria de redissolução anódica para a determinação, onde na etapa de pré-concentração ocorre a deposição do zinco, cádmio e chumbo na forma metálica sobre o BiFE e na etapa de redissolução a detecção dos metais é realizada.

### ***5.3.1 Estudo de pH e eletrólito de suporte***

O estudo do pH e do eletrólito de suporte são fatores importantes, visto que o comportamento do analito é influenciado pelo meio em que se encontra. Portanto, estudou-se a influência do pH e do eletrólito de suporte na intensidade de corrente.<sup>28</sup>

O estudo de pH foi realizado entre os pH 2 a 7 em tampão Britton-Robbinson 0,1 mol L<sup>-1</sup>, verificando a oxidação dos metais zinco, cádmio e chumbo. Os valores de pH que apresentaram a melhor resposta, seja em intensidade quanto em qualidade do sinal para os três analitos, foram pH 3 e 4, conforme ilustrado na Figura 9.

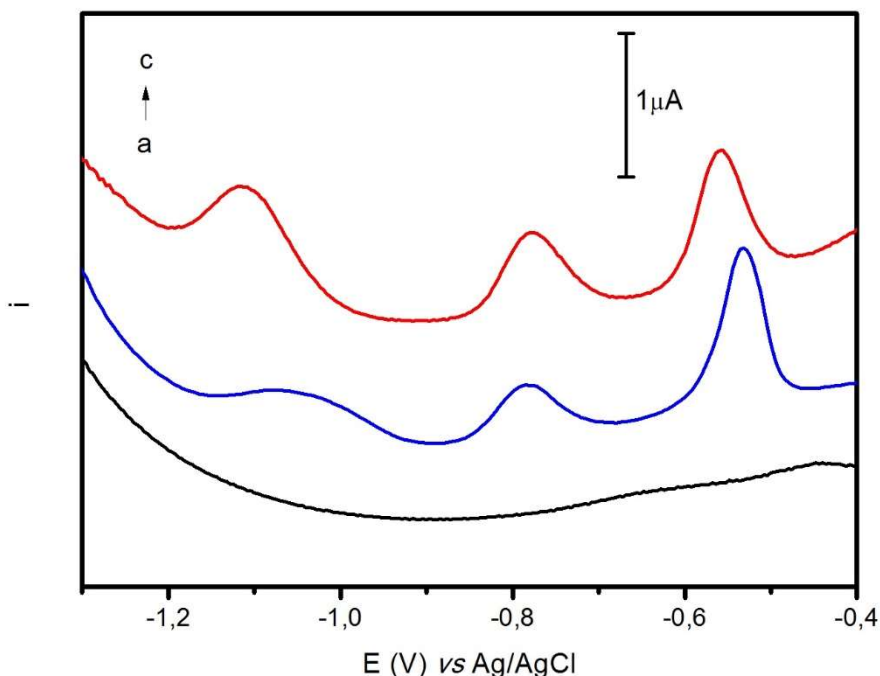
**Figura 9:** Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $E_d = -1,3 \text{ V}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ . Estudo de pH: (a) 2,0; (b) 3,0; (c) 4,0; (d) 5,0; (e) 6,0 e (f) 7,0.



Após o estudo de pH, a influência do eletrólito de suporte foi estudada com a finalidade de encontrar um eletrólito que apresentasse uma boa resolução e sensibilidade para os analitos.

Os eletrólitos de suporte investigados foram o tampão McIlvaine em pH 3,0; 3,5; 4,0 e 4,5 e tampão acetato em pH 3,5; 4,0 e 4,5. O tampão que obteve a melhor resposta na intensidade e qualidade no sinal para os três analitos foi o tampão acetato, sendo observada a maior intensidade de corrente em pH 4,5. Na Figura 10 são apresentados os melhores voltamogramas para os eletrólitos de suporte tampão acetato, tampão B-R e tampão McIlvaine.

**Figura 10:** Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $E_d = -1,3 \text{ V}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ . Tampão: (a) McIlvaine em pH 4,5; (b) Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 3,0; (c) acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 4,5.



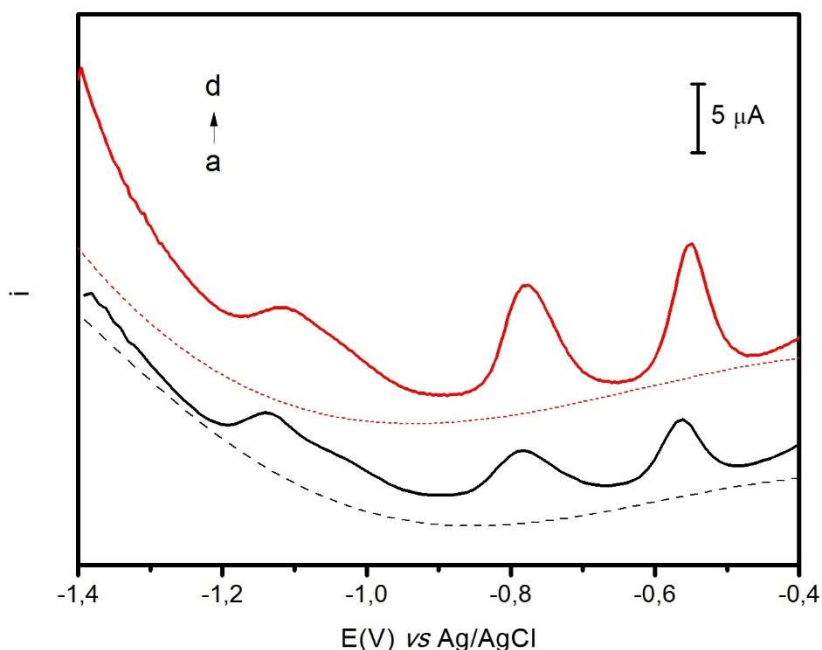
Conforme o estudo realizado, o tampão acetado em pH 4,5 foi o escolhido como eletrólito de suporte para desenvolvimento da metodologia já que apresentou o melhor perfil para os três analitos.

### 5.3.2 Escolha da técnica voltamétrica de pulso

Com finalidade de se obter uma metodologia sensível, a voltametria de redissolução anódica foi empregada pois, como já comentado, a etapa de pré-concentração aumenta a concentração do analito na proximidade da superfície do eletrodo. A redissolução do analito pré-concentrado é realizada por uma técnica pulsada, que, aliada a etapa de pré-concentração confere maior sensibilidade a análise e, por isto, essa técnica é muito utilizada para determinações de metais em nível traço.

A varredura de potencial na redissolução do analito pode ser realizada empregando a voltametria de pulso diferencial ou a de onda quadrada. Com isso, estudou-se a influência da técnica de pulso diferencial e onda quadrada sobre os analitos. A Figura 11 apresenta a comparação entre essas duas técnicas pulsadas.

**Figura 11:** Escolha da técnica de redissolução anódica para íons metálicos. Voltamogramas das técnicas de pulso diferencial e de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $t_d = 60 \text{ s}$  e  $E_d = -1,3 \text{ V}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,025 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 25 \text{ Hz}$ . Parâmetros DPV:  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$  e  $\Delta E_s = 0,001 \text{ V}$ . Técnicas: (a) branco pulso diferencial, (b) pulso diferencial, (c) branco onda quadrada e (d) onda quadrada.



Observou-se uma maior intensidade de corrente para os três analitos utilizando a onda quadrada, apresentando picos com melhores definições e resoluções comparado à técnica de pulso diferencial. Neste caso, a SWV apresentou uma maior sensibilidade comparada a DPV devido ao zinco, cádmio e chumbo formarem sistemas reversíveis.<sup>10</sup>

A onda quadrada foi selecionada como técnica de redissolução mais adequada para esses metais.

#### 5.4 Otimização dos parâmetros da etapa de pré-concentração – ASV

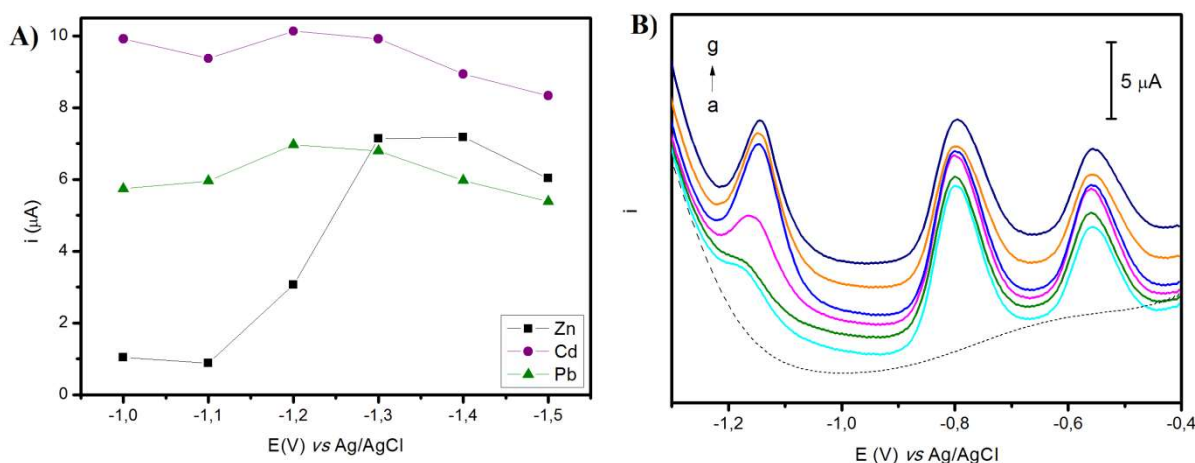
Os parâmetros otimizados na etapa de pré-concentração foram potencial e tempo de deposição. Foram selecionados também os parâmetros de potencial e tempo de limpeza do eletrodo de trabalho adequado, pois a cada análise o BiFE precisa estar limpo para garantir a reprodutibilidade da análise.



### 5.4.1 Potencial de deposição

O primeiro parâmetro a ser otimizado na etapa de pré-concentração foi o potencial de deposição dos metais zinco, cádmio e chumbo. Este potencial é aplicado no eletrodo de trabalho e garante que os analitos sejam reduzidos na sua superfície. Na figura 12, observa-se a influência do potencial sobre os analitos, a faixa estudada foi de -1,0 V à -1,5 V.

**Figura 12:** Variação do potencial de deposição. **(A)** Influência do potencial de deposição na intensidade de corrente dos íons zinco, cádmio e chumbo. **(B)** Voltamogramas de onda quadrada em diferentes  $E_d$  para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $t_d = 40 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ . Potencial de deposição (V): (a) branco, (b) -1,0; (c) -1,1; (d) -1,2; (e) -1,3; (f) -1,4; (g) -1,5.



No voltamograma da Figura 12, pode-se constatar os potenciais de oxidação dos metais, sendo o zinco em aproximadamente -1,13 V, o cádmio em -0,79 V e o chumbo em -0,56 V.

A partir do gráfico apresentado na Figura 12, verificou-se que o melhor potencial de pré-concentração para os íons metálicos ocorreu em -1,3 V, uma vez que, este potencial é mais negativo que os potenciais de oxidação dos analitos, assegurando a pré-concentração dos três metais na superfície do eletrodo. Neste potencial também se observa a maior intensidade de corrente dos analitos assegurando uma maior sensibilidade na análise.

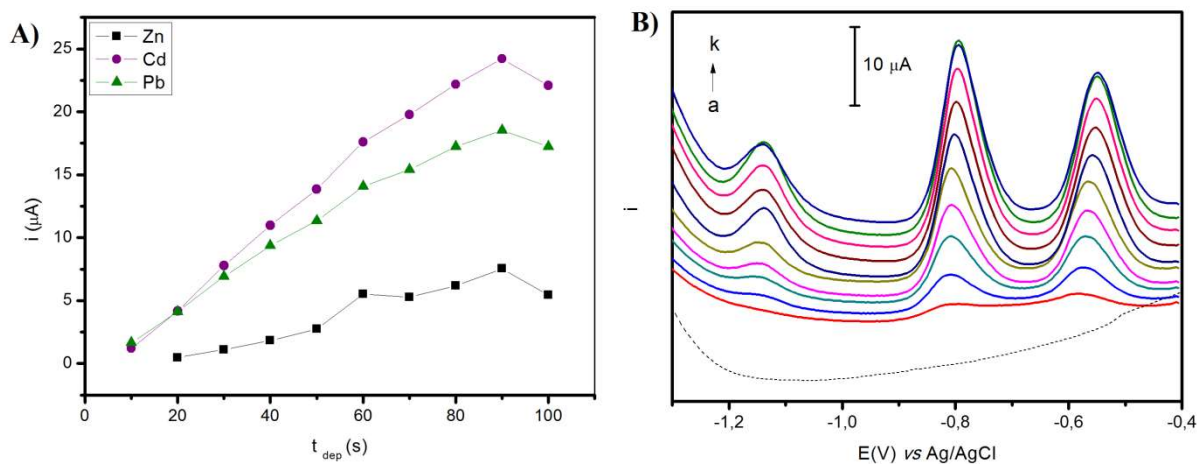
Em potenciais menos negativos ocorre a deposição do cádmio e chumbo, porém a do zinco é muito pequena devido à proximidade com o potencial de oxidação desde metal. Conforme se aplica potenciais mais negativos, a intensidade de corrente dos três analitos aumenta como observada no gráfico. Este aumento no sinal da corrente ocorre até o potencial de -1,3 V e, em potenciais mais negativos, observa-se um leve decréscimo.

Acredita-se que a partir do potencial de -1,3 V ocorra a saturação da superfície do eletrodo e também o desprendimento de hidrogênio, caracterizado pela geração de cavidades de gás  $H_2$  sobre o eletrodo. Esse fenômeno é acentuado devido ao meio ácido utilizado como eletrólito de suporte. Esses fatores diminuem a área efetiva do eletrodo gerando um decréscimo no sinal da corrente.<sup>31,33</sup>

#### 5.4.2 Tempo de deposição

Após a otimização do potencial de deposição, o tempo de deposição para os metais zinco, cádmio e chumbo foi estudado. A faixa averiguada foi entre 10 e 100 segundos e o estudo está ilustrado na Figura 13.

**Figura 13:** Variação do tempo de deposição. **(A)** Influência do tempo de deposição na intensidade de corrente dos íons zinco, cádmio e chumbo. **(B)** Voltamogramas de onda quadrada em diferentes  $t_d$  para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ . Tempo de deposição (s): (a) branco, (b) 10; (c) 20; (d) 30; (e) 40; (f) 50; (g) 60; (h) 70; (i) 80; (j) 90; (k) 100.



Observando a Figura 13 A, verifica-se um acréscimo na intensidade de corrente para os três metais conforme o tempo é aumentado. Este comportamento ocorre até 90 s e em 100 s se tem uma diminuição no sinal de corrente. Acredita-se que a diminuição no sinal de corrente após 90 s é decorrente da saturação da superfície do eletrodo. Como o estudo foi realizado na presença de três metais, tem-se uma concentração total alta desses na solução e a saturação do eletrodo ocorre neste tempo de deposição.<sup>31</sup>

Com isso, escolheu-se o tempo de 90 segundos para a deposição pretendendo obter uma maior sensibilidade na análise, já que a expectativa é que os três metais estarão em uma concentração muito pequena nas amostras.

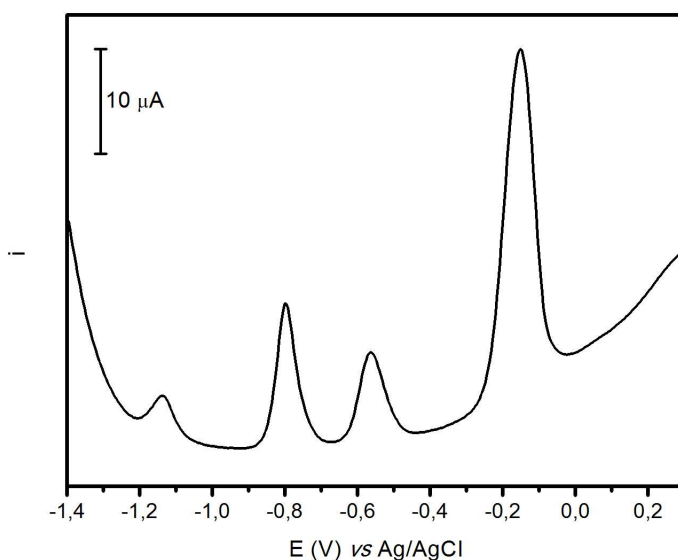
Para a determinação dos analitos, optou-se por um tempo de 40 segundos para as faixas de concentração mais altas e 90 segundos para as faixas de concentração mais baixas.

#### 5.4.3 Potencial de limpeza

A etapa de limpeza do eletrodo é importante para a remoção de todos os analitos presentes (zinco, cádmio e chumbo) depositados sobre a superfície do eletrodo. Este procedimento é realizado a cada medida e deve ser eficaz para não ocasionar erro no sinal de corrente proveniente da contribuição de material depositado de medidas anteriores.

No voltamograma da figura 14, observa-se os picos de oxidação do zinco, cádmio, chumbo e bismuto em uma varredura de potencial anódica de -1,4 V à 0,2 V.

**Figura 14:** Potencial de limpeza para os íons metálicos. Voltamograma de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 90 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ .

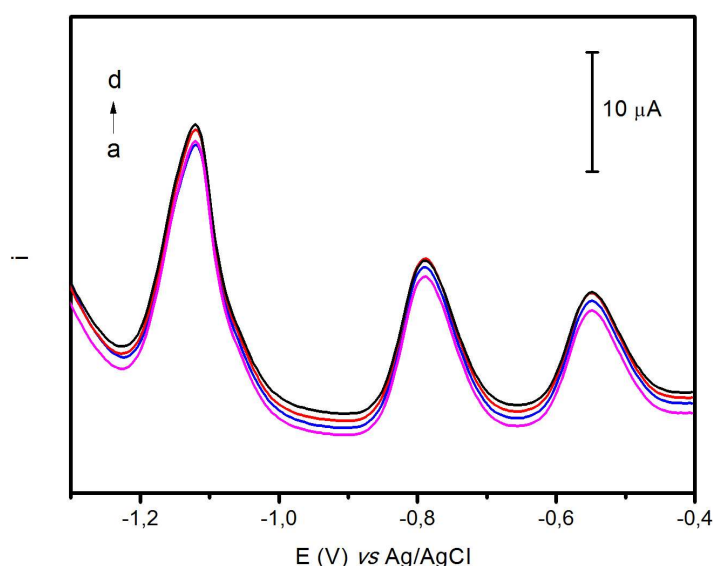


A partir do voltamograma da Figura 14, conclui-se que o melhor potencial de limpeza é em -0,4 V. Este potencial foi escolhido assegurando não ocasionar possíveis danos ao filme de bismuto como sua redissolução, dado que, com a aplicação de potenciais menos negativos há a oxidação do bismuto. O potencial de limpeza escolhido está após a oxidação de todos os analitos e antes da oxidação do bismuto.

#### 5.4.4 Tempo de Limpeza

Além do potencial, outro parâmetro importante na etapa de limpeza é o tempo de limpeza. Foram estudados tempos de 20, 30, 40, 50, 60 e 75 segundos e o tempo escolhido para a limpeza do eletrodo foi de 60 s, visto que foi neste tempo que se obteve uma maior repetibilidade das medidas. Na Figura 15 é possível observar os voltamogramas obtidos com 60 s de limpeza para uma concentração fixa de zinco, cádmio e chumbo após quatro varreduras sucessivas.

**Figura 15:** Tempo de limpeza para os íons metálicos. Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 90 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 100 \text{ Hz}$ . Etapa de limpeza:  $t_c = 60 \text{ s}$  e  $E_c = -0,4 \text{ V}$ .



Observa-se que não houve variação significativa na intensidade de corrente para os três analitos após o procedimento de limpeza adotado. Com isso, conclui-se que os analitos estão sendo depositados e retirados do eletrodo sem sofrer acumulação de material, sem efeito de memória e também que o filme de bismuto não está sendo danificado pelo potencial de limpeza adotado.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros otimizados para a etapa de redissolução dos íons zinco, cádmio e chumbo.

**Tabela 2:** Parâmetros otimizados para a etapa de pré-concentração dos íons zinco, cádmio e chumbo.

Parâmetros	Melhor resposta
Voltametria de redissolução	Onda Quadrada
Potencial de pré-concentração	-1,3 V
Tempo de pré-concentração	90s e 40s
Etapa de limpeza	-0,4 V por 60 s

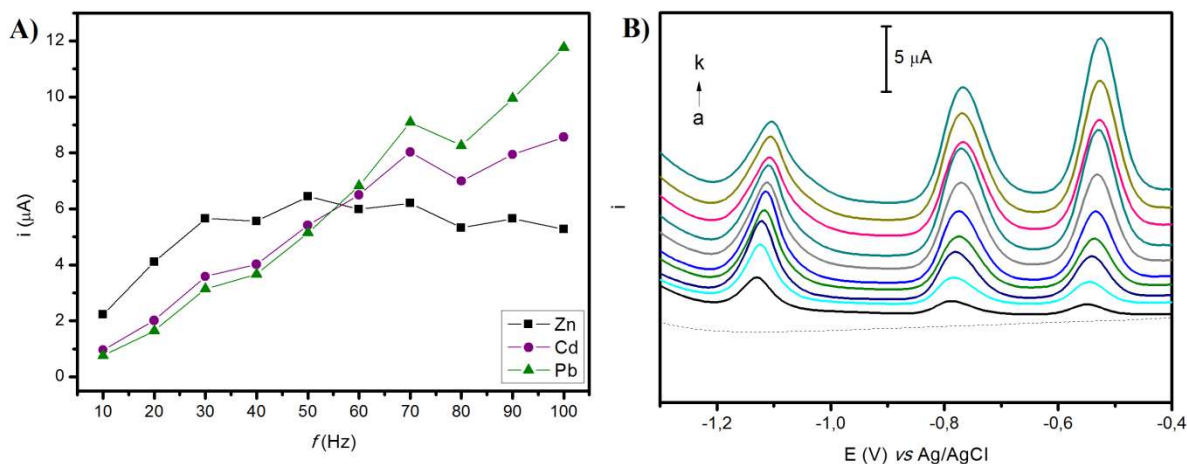
### 5.5 Otimização dos parâmetros da técnica SWV – técnica escolhida para a redissolução

Nesta etapa os parâmetros da técnica de SWV foram otimizados tentando alcançar uma melhor resposta de corrente e uma boa resolução dos picos. Na voltametria de onda quadrada três parâmetros instrumentais foram investigados: a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial ( $\Delta E_p$ ), a frequência de aplicação de pulso ( $f$ ) e o incremento de potencial ( $\Delta E_s$ ).<sup>10</sup>

#### 5.5.1 Frequência

O primeiro parâmetro a ser investigado é a frequência de aplicação do pulso. Estudou-se a frequência de 10 Hz a 100 Hz. A Figura 16 mostra os dados relativos a este estudo.

**Figura 16:** (A) Influência da frequência na corrente dos picos de redissolução para zinco, cádmio e chumbo. (B) Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 90 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,05 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$ . Frequência (Hz): (a) branco, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50, (g) 60, (h) 70, (i) 80, (j) 90, (k) 100.

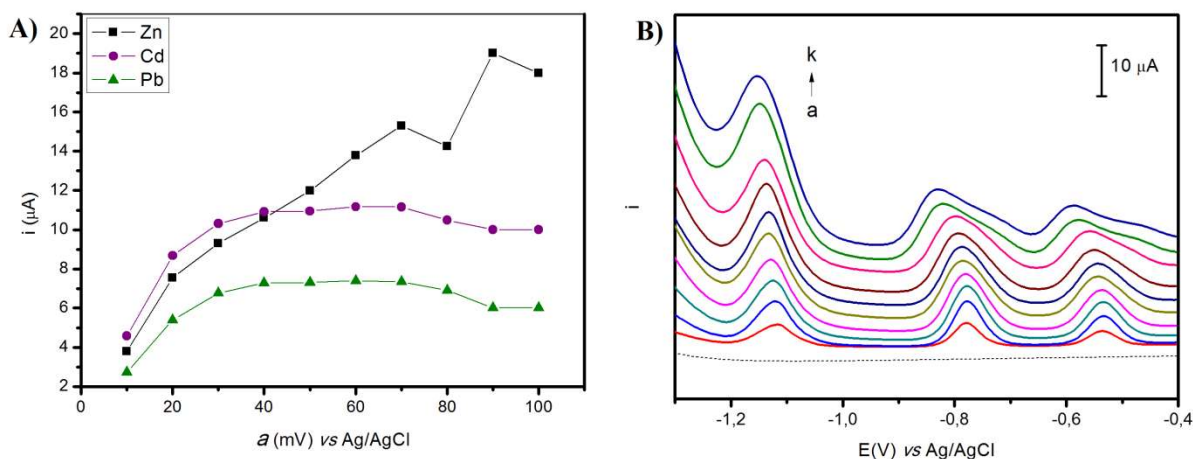


Verificando a Figura 16, observa-se o aumento da intensidade de corrente com o aumento da frequência para os íons cádmio e chumbo. Já o sinal da corrente do zinco aumenta até 30 Hz e, com o aumento da frequência, se mantém quase que constante. Devido a esta diferença no perfil de cada um dos íons, escolheu-se o valor de 60 Hz para a frequência de pulso, pois nesta frequência a intensidade de corrente dos íons metálicos zinco, cádmio e chumbo são semelhantes apresentando uma boa resolução nos picos de oxidação dos metais.

### 5.5.2 Amplitude

Após otimizar a frequência, estudou-se a amplitude dos pulsos de potencial de 10 mV a 100 mV, apresentado na Figura 17.

**Figura 17:** (A) Influência da amplitude de pulso na corrente dos picos de redissolução para zinco, cádmio e chumbo. (B) Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 90 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_s = 0,004 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Amplitude (mV): (a) branco, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50, (g) 60, (h) 70, (i) 80 (j) 90, (k) 100.

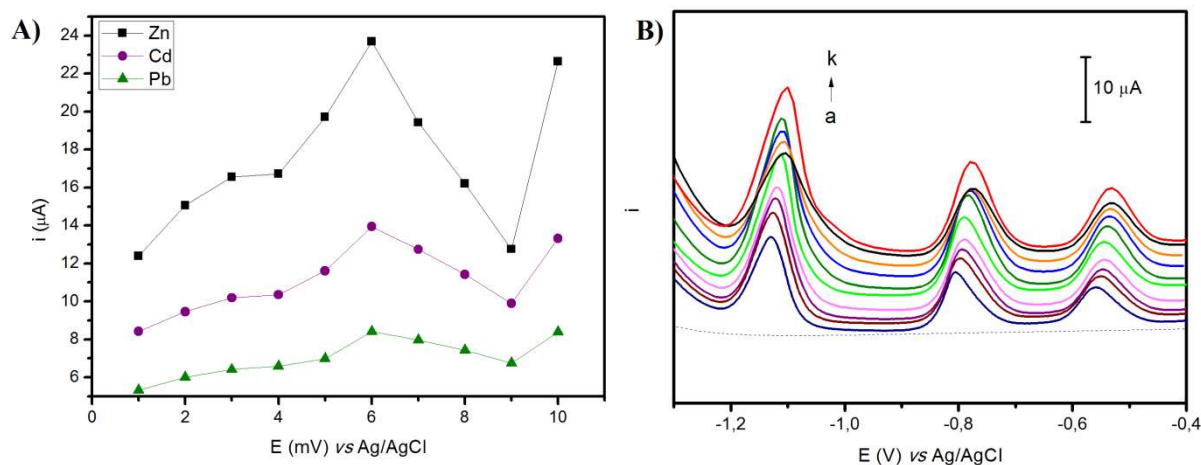


Verifica-se o aumento do sinal de corrente para o cádmio e chumbo até a amplitude de 30 mV, após esta a corrente se manteve constante. Já para o zinco a corrente continua a aumentar até 70 mV. Observa-se o alargamento dos picos de oxidação dos íons zinco, cádmio e chumbo com o aumento do valor de amplitude. Devido isso, escolheu-se a amplitude a partir da largura do pico e da intensidade de corrente proporcionada. O valor selecionado foi de 40 mV de amplitude por apresentar uma boa intensidade de corrente e qualidade do sinal analítico.

### 5.5.3 Incremento

O último parâmetro a se investigar é o incremento de potencial, o qual foi estudado na faixa de 1 mV a 10 mV. O incremento de potencial é um dos responsáveis pela definição da velocidade de varredura de potencial.<sup>9</sup> A Figura 18 traz o estudo realizado.

**Figura 18:** (A) Influência do incremento de potencial na corrente de redissolução para zinco, cádmio e chumbo. (B) Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 25  $\mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3$  V e  $t_d = 90$  s. Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04$  V e  $f = 60$  Hz. Incremento (mV): (a) branco, (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0; (e) 4,0; (f) 5,0; (g) 6,0; (h) 7,0; (i) 8,0; (j) 9,0; (k) 10,0.



Observando a Figura 18, verifica-se o aumento da corrente conforme o valor do incremento aumenta. Este aumento acontece até 6 mV, valores maiores que este acarretam na diminuição do sinal de corrente. Este mesmo comportamento ocorre para os íons zinco, cádmio e chumbo.

Escolheu-se o valor de 6 mV para o incremento de potencial devido a maior intensidade de corrente para os íons metálicos. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos na otimização dos parâmetros da técnica SWV.

**Tabela 3:** Otimização dos parâmetros da técnica de onda quadrada.

Parâmetros	Melhor resposta
Frequência (Hz)	60 Hz
Amplitude (mV)	40 mV
Incremento (mV)	6 mV



## 5.6 Curva de calibração e características analíticas

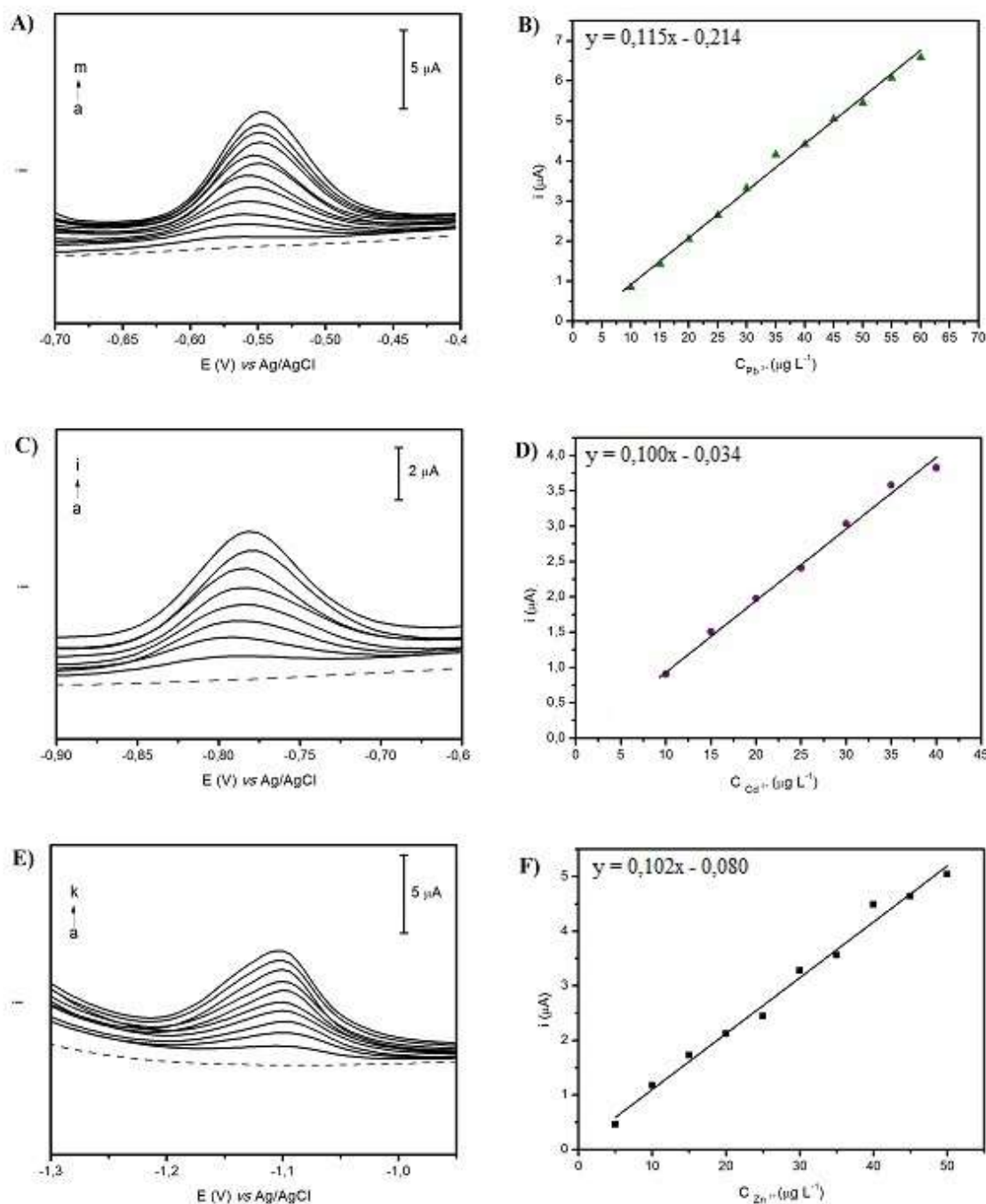
Após otimizar todos os parâmetros da etapa de pré-concentração e da técnica escolhida para redissolução, estudou-se o emprego da metodologia otimizada para a construção de uma curva de calibração para os analitos e estudo das características analíticas. As curvas de calibração dos metais zinco, cádmio e chumbo foram construídas após a preparação do eletrodo de filme de bismuto, o qual foi transferido para a célula eletroquímica contendo o eletrólito de suporte tampão acetato pH 4,5 e alíquotas sucessivas de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  das soluções padrão dos íons metálicos foram adicionadas. A análise foi realizada simultaneamente pela técnica de redissolução anódica por voltametria de onda quadrada (SWASV), com tempo de pré-concentração de 40 segundos.

Desta forma, os voltamogramas de onda quadrada para os analitos foram obtidos a cada adição feita registrando-se a corrente anódica de cada um deles juntamente com o potencial de pico. A Figura 19 mostra os voltamogramas para cada um dos íons após sucessivas adições e também a curva de calibração obtida para cada um dos metais.

**Figura 19:** **(A)** Voltamogramas de onda quadrada para Pb(II) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5 em BiFE. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 40 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,006 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Concentrações de Pb(II) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) branco, (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 15,0; (e) 20,0; (f) 25,0; (g) 30,0; (h) 35,0; (i) 40,0; (j) 45,0; (k) 50,0; (l) 55,0 e (m) 60,0. **(B)** Curva de calibração para Pb(II). **(C)** Voltamogramas de onda quadrada para Cd(II) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5 em BiFE. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 40 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,006 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Concentrações de Cd(II) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) branco, (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 15,0; (e) 20,0; (f) 25,0; (g) 30,0; (h) 35,0; (i) 40,0. **(D)** Curva de calibração para Cd(II). **(E)** Voltamogramas de onda quadrada para Zn(II) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,5 em BiFE. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3 \text{ V}$  e  $t_d = 40 \text{ s}$ . Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04 \text{ V}$ ,  $\Delta E_s = 0,006 \text{ V}$  e  $f = 60 \text{ Hz}$ . Concentrações de Zn(II) em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) branco, (b) 5,0; (c) 10,0; (d) 15,0; (e) 20,0; (f) 25,0; (g) 30,0; (h) 35,0; (i) 40,0; (j) 45,0 e (k) 50,0. **(E)** Curva de calibração para Zn(II).

*(continua)*

(continuação)



Analisando a Figura 19, verifica-se picos bem definidos para os três íons metálicos, onde os picos de oxidação para o zinco se dá em -1,10 V, para o cádmio em -0,78 V e para o chumbo em -0,55 V. Observa-se também que a corrente aumenta linearmente com a concentração dos íons metálicos.

Com o estudo das curvas de calibração dos íons zinco, cádmio e chumbo alguns parâmetros podem ser retirados. A faixa linear de concentração para o zinco se dá entre 5,0 –

50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , onde o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é igual a 0,988. Já o cádmio apresentou uma faixa linear entre 10,0 – 40,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $R^2$  igual a 0,992 e o chumbo uma faixa linear entre 10,0 – 60,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $R^2$  igual a 0,995. Notou-se que acima dessas faixas lineares de concentração dos íons metálicos houve o decréscimo da intensidade de corrente para os três analitos, acredita-se que neste ponto se tem a saturação da superfície do eletrodo na eletrodeposição dos íons metálicos, comprometendo a transferência de elétrons.

A partir das curvas de calibração, percebe-se também que o chumbo foi o metal que apresentou a maior faixa linear, já o zinco e o cádmio apresentaram faixas um pouco menores. Acredita-se que este comportamento está relacionado com o potencial de deposição aplicado na etapa de pré-concentração, pois como este potencial é mais negativo para garantir a redução dos íons zinco, cádmio e chumbo sobre a superfície do eletrodo, não é possível controlar as espécie que chegam a superfície para se reduzir. Este fator acaba sendo bem relevante quando se trabalha com análise de três metais na voltametria em uma análise simultânea. Neste caso, se tem uma limitação quantitativa da técnica.

Junto com a faixa linear, foi comentado também sobre o coeficiente de correlação das curvas de calibração, ele é importante para verificar a linearidade das curvas, sendo o valor mínimo aceitável de  $R^2 = 0,99$ . Analisando as curvas de calibração, nota-se que os valores encontrados estão de acordo com a recomendação da ANVISA.<sup>34</sup>

A Tabela 4, apresenta os parâmetros obtidos das curvas de calibração para a determinação do zinco, cádmio e chumbo com 40 s de pré-concentração.

**Tabela 4:** Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração para a determinação de zinco, cádmio e chumbo.

<i>Parâmetros</i>	<i>Zinco</i>	<i>Cádmio</i>	<i>Chumbo</i>
Potencial do pico (V)	-1,10	-0,78	-0,55
Linearidade ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	5 - 50	10 – 40	10 – 60
Coeficiente angular ( $\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$ )	0,102	0,100	0,115
Coeficiente linear ( $\mu\text{A}$ )	0,080	- 0,034	- 0,214
Desvio do coeficiente linear ( $\mu\text{A}$ )	0,114	0,097	0,100
$R^2$	0,988	0,992	0,995
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,33	2,92	2,60
Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	11,1	9,72	8,68

Na Tabela 4, também estão apresentados os valores do limite de detecção (LD) e os valores de limite de quantificação (LQ) para a metodologia proposta. A partir das curvas de calibração é possível obter estes parâmetros, de acordo com Ribani e colaboradores.<sup>35</sup>

Os valores encontrados de LD e LQ para os íons zinco, cádmio e chumbo são considerados bons resultados para a aplicação da metodologia em amostras de cosméticos.

Foram realizadas também curvas de calibração para os íons zinco, cádmio e chumbo utilizando o tempo de 90 segundos para a pré-concentração dos metais. Observou-se uma faixa linear menor para os três analitos, devido a se atingir uma saturação mais rápida do eletrodo em uma menor concentração por ser um tempo de pré-concentração maior. A Tabela 5, mostra os parâmetros obtidos das curvas de calibração para um tempo de 90 segundos de pré-concentração.

**Tabela 5:** Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração empregando  $t_d = 90$  s.

<i>Parâmetros</i>	<i>Zinco</i>	<i>Cádmio</i>	<i>Chumbo</i>
Linearidade ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	5 – 20	5 – 25	5 – 25
$R^2$	0,991	0,998	0,998
Limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,26	1,43	1,02
Limite de quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	7,54	4,77	3,38

Utilizando um tempo de pré-concentração de 90 segundos observa-se a diminuição dos limites de detecção e dos limites de quantificação dos íons metálicos, porém menor é a faixa linear nas curvas de calibração. Para amostras que apresentarem menores concentrações dos analitos, é possível utilizar tempos de pré-concentração maiores.<sup>10</sup>

### **5.6.1 Ensaios de recuperação**

Após a obtenção dos parâmetros das curvas de calibração, foram realizados ensaios de recuperação em água. Os ensaios de recuperação fornecem dados para avaliar a exatidão de um método, a qual uma proporção da quantidade da substância de interesse presente ou adicionada na porção analítica do material teste, é passível de ser quantificada.<sup>35</sup>

Os ensaios de recuperação foram feitos a partir da adição de uma concentração conhecida dos analitos à célula eletroquímica, fazendo adições sucessivas de padrão de zinco, cádmio e chumbo. A Tabela 6, mostra os resultados obtidos na recuperação dos íons metálicos

em água. A recuperação foi realizada utilizando um tempo de 40 segundos para a pré-concentração dos analitos.

**Tabela 6:** Resultados obtidos para os ensaios de recuperação de Zn(II), Cd(II) e Pb(II).

<i>Analito</i>	<i>Concentração adicionada (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>	<i>Concentração recuperada (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>	<i>Recuperação (%)</i>
<b><i>Zinco</i></b>	15,0	16,45	109,7%
	20,0	20,58	102,9%
	25,0	25,48	101,9%
	30,0	35,00	118,5%
<b><i>Cádmio</i></b>	10,0	9,66	96,7%
	15,0	15,43	102,9%
	20,0	20,43	102,2%
	25,0	26,00	104,0%
<b><i>Chumbo</i></b>	20,0	19,16	95,8%
	30,0	32,82	109,4%
	40,0	41,45	103,6%

O intervalo aceitável para análise de elementos-traço compreende valores de 70 a 120%, com precisão de até  $\pm 20\%$ .<sup>35</sup> Os resultados obtidos na recuperação dos íons zinco, cádmio e chumbo estão dentro do intervalo de 95,8 a 118,5%. Conclui-se que até o momento a metodologia proposta apresentou confiabilidade.

### 5.7 Testes preliminares nas amostras

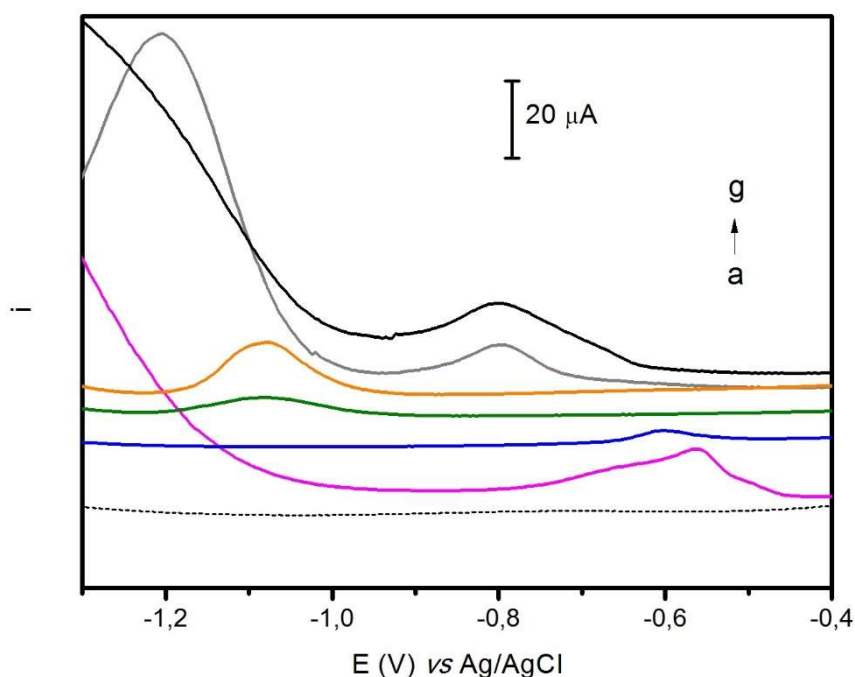
Após o desenvolvimento da metodologia foram executados alguns testes nas amostras abertas para averiguar a presença dos íons zinco, cádmio e chumbo.

Após a preparação do BiFE, o eletrodo de trabalho foi transferido para a célula de análise contendo o eletrólito de suporte (tampão acetato 0,1 mol L em pH 4,5), onde o voltamograma

do branco foi obtido após a realização de cada teste. Os testes foram realizados em seis amostras, sendo quatro de sombra e as outras duas de batom.

A Figura 20 apresenta os voltamogramas obtidos após a realização dos testes para os quais foi utilizada uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  de amostra.

**Figura 20:** Voltamogramas de onda quadrada para as amostras em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 4,5. Parâmetros ASV:  $E_d = -1,3$  V e  $t_d = 90$  s. Parâmetros SWV:  $\Delta E_p = 0,04$  V,  $\Delta E_s = 0,006$  V e  $f = 60$  Hz. Amostras: (a) branco, (b) amostra 1 – sombra, (c) amostra 2 – batom, (d) amostra 3 – sombra, (e) amostra 4 – batom, (f) amostra 5 – sombra, (g) amostra 6 – sombra.



Verificando a Figura 20, é possível observar a presença de sinais nos potenciais de oxidação característicos dos íons zinco, cádmio e chumbo. Deste modo, pode-se confirmar a presença de Pb(II) nas amostras 1 e 2, como a presença de Cd(II) nas amostras 5 e 6 e a presença de Zn(II) nas amostras 3, 4 e 5.

A partir dos testes realizados, se constatou que as maquiagens apresentam metais tóxicos como contaminantes em suas matrizes. A presença desses elementos pode causar reações alérgicas, justificando a investigação da composição destes produtos bem como a matriz empregada na fabricação. Conclui-se que a metodologia proposta é apropriada para a determinação dos analitos em amostras de cosméticos, visto que os limites de detecção e quantificação atendem a legislação. Como perspectivas deste trabalho, pretende-se estudar a exatidão do método e aplicar a metodologia para a determinação dos analitos nessas amostras.

## 6. CONCLUSÃO

Através deste trabalho foi possível desenvolver uma metodologia para a determinação simultânea dos íons metálicos zinco, cádmio e chumbo empregando o BiFE como eletrodo de trabalho. Os metais estudados são considerados tóxicos e apresentam riscos ao meio ambiente e a saúde, exceto o zinco, que é um mineral e se encontra amplamente distribuído em todo o corpo humano. Porém o excesso também é prejudicial ao organismo humano. Escolheu-se determinar este mineral por apresentar um potencial de oxidação próximo aos potenciais de oxidação do cádmio e chumbo, os quais estão presentes em uma janela de potencial permitindo uma análise simultânea.

O BiFE foi preparado através da deposição *ex situ*, pois este tipo de deposição oferece maiores vantagens sobre a deposição *in situ*. O eletrodo de trabalho empregado mostrou uma boa sensibilidade após a otimização, observando um aumento na intensidade de corrente cerca de oito vezes para o zinco, três vezes para o cádmio e quatro vezes para o chumbo. A metodologia foi desenvolvida através da voltametria de redissolução anódica, técnica muito utilizada para a determinação de metais em nível traço por apresentar uma maior sensibilidade. A técnica escolhida para a redissolução foi a voltametria de onda quadrada, visto que se mostrou mais sensível em relação à técnica de pulso diferencial, e seus parâmetros foram otimizados.

Foram construídas curvas de calibração para os íons metálicos, sendo avaliados parâmetros como linearidade, limite de detecção e limite de quantificação. Ensaio de recuperação em água também foram realizados obtendo-se resultados muito próximos das concentrações adicionadas dentro do intervalo aceitável para quantificação de elementos traço (70 a 120%), indicando que metodologia proposta apresenta confiabilidade. Porém, não foi possível estudar a exatidão da metodologia com o uso de materiais de referência e métodos comparativos para a sua validação.

Realizou-se a abertura de algumas amostras de sombra e batom por digestão ácida. No entanto, não foi possível analisar as amostras de cosméticos, apenas executar alguns testes. Nos testes realizados, foi possível observar a presença de sinais nos potenciais de oxidação característicos dos íons zinco, cádmio e chumbo. Isto indica que a metodologia proposta é apropriada para a determinação dos analitos em amostras de cosméticos.

Como perspectivas deste trabalho, pretende-se estudar a exatidão do método e aplicar a metodologia para a determinação dos analitos em amostras de cosméticos.

## 7. REFERÊNCIAS

1. ATZ, V. L. Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Elementos Traços em Sombra para Área dos Olhos e Batom. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.
2. Brazil beauty new.com. Notícias do Brasil e do mundo para a indústria de cosméticos. Disponível em: <http://www.brazilbeautynews.com/mercado-brasileiro-de-cosmeticos-cresceu-de-11-em,630>. Acesso em: 25/05/2016.
3. AUGUSTO, A. S. Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em cosméticos infantis empregando técnicas espectroanalíticas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2014.
4. GUARDA, A. F. Determinação Voltamétrica de contaminantes metálicos em concentrado polieletrólítico utilizando eletrodos sólidos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2012.
5. PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, 2013, 5 (4), 516-537.
6. SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. *Química Nova*, 2003, 26 (1), 81-89.
7. SOUZA, D.; *et al.* Voltametria de Onda Quadrada. Segunda Parte: Aplicações. *Química Nova*, 2004, 27 (5), 790-797.
8. ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Disponível em: <http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>. Acesso em: 10/05/2016.
9. WANG, J. **Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications**. Deerfield Beach, Floripa: VCH Publishers Inc., 1985.
10. HENZE, G.; THOMAS F. G. **Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice**. Collingwood, Victoria: CSIRO Publishing, 2001.
11. CAMPESTRINI, I. Preparação e aplicação de um eletrodo de filme de bismuto para determinação eletroanalítica de Sn(IV) e sulfadiazina. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2010.
12. MARTOS, M. L. Determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados utilizando o eletrodo de filme de bismuto. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2014.



13. TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, 1992, 15, (2), 147-154.
14. LARINI, L. **Toxicologia**. 3ª. ed. São Paulo: Ed. Manole, 1997.
15. SCHVARTSMAN, S. Intoxicações Agudas. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 1985.
16. CRUZ, J. B. F.; SOARES, H. F. Uma revisão sobre o zinco. *Ensaio e Ciências. Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde*. 2011, 15 (1), 207-222.
17. MILNER, C. **Epoch Times**. Zinco: grande aliado nas carências, prejudicial em excesso. 10 de fevereiro de 2015. Disponível em: <https://www.epochtimes.com.br/zinco-grande-aliado-carencias-prejudicial-excesso/#.V24Go7grLIV>. Acesso em: 20/05/2016.
18. SOUSA, P.S. et al. Zinco: Benefícios e malefícios para o organismo humano. 53º Congresso Brasileiro de Química. Ensino de Química. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/6/2896-15382.html>. Acesso em: 21/05/2016.
19. CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DO PARANÁ. A indústria de produtos cosméticos – *Avanços científicos e tecnológicos e regulatórios*. Disponível em: [http://www.crf-pr.org.br/uploads/comissao/6298/a\\_industria\\_de\\_produtos\\_cosmeticos\\_avanos\\_cientificos\\_tecnologicos\\_e\\_regulatorios.pdf](http://www.crf-pr.org.br/uploads/comissao/6298/a_industria_de_produtos_cosmeticos_avanos_cientificos_tecnologicos_e_regulatorios.pdf). Acesso em: 19/05/2016.
20. SOARES, A. R. Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Chumbo e Níquel em produtos Cosméticos e Cabelo por GF AAS. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2012.
21. PEYREFITTE, G; MARTINI M; CHIVOT, M. **Cosmetologia, Biologia Geral, Biologia da Pele**. Andrei Editora Ltda: São Paulo, 1998.
22. MILESTONE. MICROWARE LABORATORY SYSTEMS. Application Notes for Microwave Digestion – Report Code: 27 – Red Colour for Tablets; 240 – Cosmetic Component. January 1995.
23. SILVA, C. R.; NÓBREGA, J. A.; BLANCO, T. Decomposição de argilas em forno de micro-ondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado. *Química Nova*. 2005, 28 (1), 137-140.
24. HOCEVAR, S; OGOREVC, B; WANG, J. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 2012, 14 (24), 1707-1712.
25. WANG, J. Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review. *Electroanalysis*, 2005, 17 (15), 1341-1346.

26. KRÓLICKA, A; BOBROWSKI, A. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6, 99-104.
27. BRETT, C.M.A.; PAULIUKAITÈ, R. Characterization and application of bismuth-film modified carbon film electrodes. *Electroanalysis*. 2005, 17, 1354-1359.
28. AGOSTINHO, S. M. L; VILLAMIL, R. F. V. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, 2004, 27, 813-817.
29. KEFALA, G; ECONOMOU, A; VOULGAROPOULOS, A; SOFONIOU, M. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*, 2003, 61, 603-610.
30. ECONOMOU, A; CHARALAMBOUS, A. A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547(1), 53-58.
31. WANG, J; LU, J; HOCEVAR, S. B; FARIAS, P. A. M. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 2000, 72, 3218-3222.
32. SANDER, S. Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V), and antimony(III). *Analytica Chimica Acta*, 1999, 394, 81.
33. OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. v. 2, 3ª. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.
34. BRASIL. **Resolução RDC (ANVISA) n. 8**, de 2 de janeiro de 2001. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 abril 1999.
35. RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 2004, 27(5), 771-780.